Atena Editora
Ano 2021



Química:
Debate entre a Vida Moderna e o Meio Ambiente

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)



Atena
Editora
Ano 2021

Química:
Debate entre a Vida Moderna e o Meio Ambiente

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
(Organizador)

Editora Chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Assistentes Editoriais
Natalia Oliveira
Bruno Oliveira
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto Gráfico e Diagramação
Natália Sandrini de Azevedo
Camila Alves de Cremo
Luiza Alves Batista
Maria Alice Pinheiro
Imagens da Capa
Shutterstock
Edição de Arte
Luiza Alves Batista
Revisão
Os Autores

Atena Editora
Ano 2021

Atena Editora
Ano 2021

Atena
Editora
Ano 2021

Química: debate entre a vida moderna e o meio ambiente

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Kimberlly Elisandra Gonçalves Carneiro
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizador: Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Q6 Química: debate entre a vida moderna e o meio ambiente / Organizador Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5706-978-3
DOI 10.22533/at.ed.783211204

1. Química. I. Paniagua, Cleiseano Emanuel da Silva (Organizador). II. Título.

CDD 540

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Atena Editora
Ano 2021

APRESENTAÇÃO

O E-book: "Química: Discutindo a Vida Moderna e o Meio Ambiente" em seu volume I é composto por dezoito trabalhos científicos em forma de capítulos que buscam apresentar e promover a discussão em relação à busca por alternativas e soluções que visem ampliar o aproveitamento de matéria-prima de origem vegetal que são tratados como resíduos e até passivos ambientais. Neste sentido, a incorporação de materiais lignocelulósicos (rico em fibras, vitaminas e outros nutrientes) como matéria-prima na composição de outros alimentos vem sendo cada vez mais investigado e aplicado tanto na nutrição animal quanto na humana. Além disso, a biomassa vegetal vem sendo estudada para: (*i*) produção de materiais e utensílios com propriedades semelhantes às encontradas em matérias-primas virgens provenientes de fontes não renováveis e que causam grandes impactos ao ambiente tanto em sua extração quanto no descarte após sua utilização; (*ii*) produção de combustíveis oriundos de fontes renováveis e que causam menor impacto ao meio ambiente; (*iii*) materiais com alta capacidade de remoção de poluentes presentes em diferentes matrizes aquosas e com enorme potencial para serem utilizados tanto em substituição quanto na complementação de etapas convencionais de tratamento de água e esgoto.

Neste contexto a busca por novos materiais; tecnologias que proporcionam maior rapidez, menor consomem de reagentes, reaproveitamento de materiais, solventes menos tóxicos e produzidos a partir de fontes renováveis vêm ganhando cada vez mais espaço e se constituindo na chamada Química Verde.

No entanto, apesar de todos os esforços que vem sendo feitos nos diferentes setores da industria, pesquisa e tecnologia na busca por processos ecologicamente mais corretos e sustentáveis, o estilo de vida da população fundamentado no consumo além da necessidade vem ocasionando inúmeros impactos ambientais tanto a biota aquática quanto aos diferentes ecossistemas do planeta Terra, tendo nos recursos hídricos o principal meio de propagação de substâncias provenientes de inúmeras fontes, em especial pelo sistema de saneamento básico e pela aplicação de pesticidas nas atividades agropecuárias.

Neste contexto, inúmeras técnicas de detecção e quantificação em escala traço (ng a $\mu g\ L^{-1}$) vem se destacando pela miniaturização ou capacidade de detectar e quantificar inúmeras classes de compostos (resíduos de fármacos, pesticidas, drogas ilícitas, hormônios, dentre outros) que se constituem em uma classe de substâncias na qual não se conhece os possíveis efeitos deletérios a médio e longo prazo para a saúde humana e do ambiente.

Com o intuito de colaborar tanto na divulgação quanto na disseminação de novos conhecimentos, a Atena Editora organiza e publica trabalhos de alta relevância, disponibilizando de forma gratuita em diferentes plataformas de busca e pesquisa.

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

REAPROVEITAMENTO DAS CASCAS DE BANANA, LIMÃO E LARANJA NA PREPARAÇÃO DE PANQUECAS

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 03/02/2021

Flávia Morais da Silva
Colégio Univap- Unidade Centro
São José dos Campos– SP

Eliane de Fátima Souza
UMC - Universidade de Mogi das Cruzes
Universidade do Vale do Paraíba
Estado de São Paulo
http://lattes.cnpq.br/3361856251520069

Vitoria Marques Cesar Leite
Colégio Técnico Teixeira Fernandes
São José dos Campos - SP
http://lattes.cnpq.br/4845692733694613

RESUMO: O seguinte trabalho tem como finalidade abordar uma receita alternativa que contenha compostos orgânicos que, geralmente, são descartados- de forma ordinária- diariamente nas cozinhas de toda a população brasileira. As cascas de laranja, de banana e de limão foram incorporadas em uma receita simples de panqueca, com a finalidade de promover o reaproveitamento desses resíduos e, por conseguinte, diminuir o desperdício. A receita utilizou-se da prática de trituração, por meio do liquidificador, das cascas para a formação de uma mistura homogênea e rendeu três porções que podem ser recheadas com ingredientes doces ou salgados. Dito isso, nas condições em que essa receita foi testada, as panquecas alteradas com cascas possuem alto teor nutritivo, textura firme, odores e sabores característicos de suas respectivas frutas oque as torna agradáveis ao paladar.

PALAVRAS-CHAVE: Reaproveitamento, Casca, Limão, Banana, Laranja.

REUSE OF BANANA, LEMON AND ORANGE PEELS IN THE PREPARATION OF PANCAKES

ABSTRACT: The following work aims to address an alternative recipe that contains organic compounds that are usually discarded - in an ordinary way - daily in the kitchens of the entire Brazilian population. The orange, banana and lemon peels were incorporated into a simple pancake recipe, with the purpose of promoting the reuse of these residues and, therefore, reducing waste. The recipe used the grinding practice, through the blender, of the shells to form a homogeneous mixture and yielded three portions that can be filled with sweet or savory ingredients. That said, under the conditions in which this recipe was tested, the pancakes altered with peels have a high nutritional content, firm texture, odors and flavors characteristic of their respective fruits which makes them pleasant to the palate.

KEYWORDS: Reuse, Peel, Lemon, Banana, Orange.

1 I INTRODUÇÃO

Atualmente, segundo a ONG Banco de Alimentos, cada brasileiro desperdiça um quilo de alimento por dia. No país, são descartadas 15

milhões de toneladas de comida por ano (AKATU, 2020), e a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) sinaliza que 19 milhões de pessoas poderiam ser alimentadas com o alimento jogado fora. Na produção de banana, são utilizados 500 litros de água para produção de 1 kg de banana e a sua casca representa 30 a 40% do peso. Esse dado significa que cada quilo consumido dessa fruta, se eliminarmos a casca, desperdiça até 200 litros de água (SALGADO, 2016). Ao considerarmos que uma banana pesa 60 litros de água para ser produzida (o equivalente a 120 gramas) quando jogamos a casca fora desperdiçamos 24 litros de água - quantidade suficiente para lavar o rosto duas vezes, tomar 3 minutos de banho ou dar duas descargas (SALGADO, 2016). Segundo Camila Kneip, há duas formas principais para se evitar o descarte excessivo de comida: a partir do aproveitamento integral, que consiste em utilizar tudo o que determinado alimento oferece, como as folhas, talos, cascas ou sementes de frutas e legumes; e por meio do reaproveitamento, ou seja, fazer uso das sobras de ingredientes em refeições (AUN; SANTOS, 2020).

A condição financeira das famílias médias brasileiras que gastam 478 reais mensais para comprar comida, sendo assim poderia passar por grandes mudanças caso deixassem de jogar fora 20% dos alimentos de casa. De acordo com os pesquisadores do Instituto Akatu, seriam economizados 90 reais por mês, o equivalente a 1,1 milhão de reais em 70 anos (AUN; SANTOS, 2020). Todos os dados utilizados como base para a realização desses cálculos foram obtidos na Pesquisa de Orçamentos Familiares, de 2009, do IBGE. Segundo a nutricionista Camila Kneip (AUN, Heloisa; SANTOS, 2020), as partes não convencionais, como cascas e caules, têm uma concentração de nutrientes maior do que a gente geralmente come. A casca da laranja, por exemplo, tem seis vezes mais cálcio (Ca) do que a polpa. Grande parte dos nutrientes dos alimentos está na casca e perdemos muito com o hábito de descascá-los. Dito isso, o presente trabalho tem como objetivo apresentar uma alternativa para o reaproveitamento das cascas de banana, limão e laranja na preparação de receitas culinárias- no caso, panquecas.

2 | METODOLOGIA

As cascas foram utilizadas, de maneira unânime, na proporção de 1/3 de unidade - conforme descrito na Tabela 1 - e, vale ressaltar que, elas precisam ser devidamente higienizadas com água corrente antes de serem aproveitadas. As cascas derivam das seguintes frutas: banana nanica, laranja-pera, limão-taiti.

Ingrediente	Massa	Proporção da casca inteira
Casca de laranja	1/3	1/2
Casca de banana	1/3	1
Casca de limão	1/3	1

Tabela 1 - Quantidade dos resíduos orgânicos

Fonte: a autora.

As panquecas foram preparadas com o auxílio de um liquidificador (PHILIPS WALITA, 800W) e os ingredientes necessários, bem como suas quantidades estão apresentadas na Tabela 2.

Ingrediente	Proporção
Farinha de trigo	1 xícara
Leite integral	1 xícara de chá
Ovos	2
Sal	1 colher de chá
Óleo	4 colheres de sopa

Tabela 2 - Massa simples de panqueca

Fonte: a autora.

Após trituração e homogeneização das massas no liquidificador, cada porção (em média, 50g) foi levada ao fogo médio em uma frigideira antiaderente, por aproximadamente 6 minutos.

3 I RESULTADOS

As panquecas produzidas pela casca da banana, da laranja e do limão estão ilustradas na Figura 1. Análises sensoriais foram realizadas por aproximadamente 4 pessoas de diferentes idades, e aprovada pela maioria como alternativas cabíveis para adeptos da alimentação saudável - conforme demonstrado na Tabela 3.

Análise sensorial	Prato A: Panqueca de casca de laranja	Prato B: Panqueca de casca de limão	Prato C: Panqueca de casca de banana
Aroma	Odor forte, cítrico e característico da laranja.	Odor sutil, cítrico e característico do limão.	Odor suave e característico da banana.
Textura	Consistente, macia e com resíduos da casca.	Consistente, macia e com resíduos da casca.	Consistente, macia, cremosa e sem resíduos da casca.
Aparência	Coloração amarelada.	Coloração verde clara.	Coloração levemente arroxeada lembrando o doce de banana.
Sabor	Gosto cítrico similar ao da laranja.	Gosto azedo característico do limão.	Gosto adocicado muito semelhante ao da banana.

Tabela 3 - Análise sensorial das massa de panquecas

Fonte: a autora.



Figura 1 - Panquecas das cascas da laranja, limão e banana.

Fonte: a autora.

4 I DISCUSSÃO

A textura do prato A e B foram consistentes, macias e com resíduos da casca. O aroma é justificado devido à molécula, responsável pelo cheiro da laranja e do limão, chamada limoneno (NOVOELEMENTO, 2020). Referente ao limão, o etileno é responsável por quebrar as moléculas de clorofila presente na casca do fruto, o que lhe confere a cor verde (SANTOS 2008). A textura do prato C foi consistente, macia, cremosa e sem resíduos.

5 I CONCLUSÃO

A falta de conhecimento da população sobre as propriedades nutricionais dos

alimentos é um dos fatores que levam ao desperdício. As cascas, talos e folhas possuem grande teor de fibras, e nutrientes, oque as torna um grande contribuinte para a realização de receitas nutritivas (OPÓPULARMM, 2020). Dito isso, pode-se concluir que a receita foi realizada com sucesso. O produto final obtido além de conter alto teor nutritivo, e ser palatável, também se mostra como uma alternativa economicamente viável para evitar o desperdício em massa e incentivar o reaproveitamento de materiais orgânicos. Com isso podemos verificar as vantagens do preparo dessa receita e a considerar promissora para a culinária brasileira.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço à minha mãe, Maria Margarida Morais, por sempre me dedicar todo o amparo, incentivo e amor maternal praticável.

Agradeço à minha irmã, Adriana, por acreditar em mim e me apoiar constantemente.

Agradeço ao meu irmão gêmeo, Felipe, por existir.

Agradeço às professoras Eliane, e Vitória, pela ajuda fornecida para a realização deste projeto e ao Colégio Univap (CTI) pela oportunidade de aprendizagem.

Ademais, agradeço ao universo por me conferir a possibilidade de realizar o presente trabalho.

REFERÊNCIAS

AÇUCAR, PÃO. **5 receitas de panqueca para fazer em casa I Blog do pão.** Disponivel em: < https://content.paodeacucar.com/prazer-de-comer-e-beber/5-receitas-de-panqueca>. Acesso em: 03 ago. 2020.

AKATU. **Reduza o desperdício de alimentos em casa e economize R$ 1 milhão.** Disponível em: < https://www.akatu.org.br/dica/reduza-o-desperdicio-de-alimentos-em-casa-e-economize-r-1-milhao/>. Acesso em: 18 de ago. 2020.

ARAUJO, Gustavo P. Doutor em administração de empresas, com concentração em marketing, pela Fundação Getúlio Vargas (FGV-EAESP)- é Analista da Embrapa desde 2006. Disponível em: < https://www.embrapa.br/equipe/-/empregado/319696/gustavo-porpino-de-araujo>. Acesso em: 30 de ago. 2020

AUN, Heloisa; SANTOS, Lara. Desperdício de comida: o que eu tenho a ver com isso?. Disponível em: <https://catracalivre.com.br/especiais/desperdicio-de-alimento/>. Acesso em: 03 de ago. 2020

NOVOELEMENTO. **O Cheiro a Laranja e o Cheiro a Limão São Espelho Um do Outro**. Disponível em: <http://novoelemento.com/cheiro-a-laranja-e-cheiro-a-limao/#:~:text=Sabiam%20que%20o%20limoneno%20%C3%A9,e%20pelo%20cheiro%20a%20lim%C3%A3o.&text=Mol%C3%A9culas%20como%20estas%20t%C3%AAm%20o,diferentes%20posi%C3%A7%C3%B5es%20relativas%20no%20espa%C3%A7o.>. Acesso em: 29 de ago. 2020

OPÓPULARMM. **Você sabe reaproveitar os alimentos**?, 2020. Disponível em: < https://opopularmm.com.br/voce-sabe-reaproveitar-os-alimentos-32738>. Acesso em: 26 de ago. 2020

RBA, Redação. **Brasil desperdiça 40 mil toneladas de alimentos todos os dia**, 2014. Disponível em: < https://www.redebrasilatual.com.br/ambiente/2014/05/desperdicio-de-alimentos-no-brasil-chega-a-40-mil-toneladas-por-dia-3443/>. Acesso em: 03 de ago. 2020

REVISTAENCONTRO. Cultura do desperdício ainda persiste no Brasil, diz estudo, 2019. Disponível em: https://www.revistaencontro.com.br/canal/brasil/2019/02/cultura-do-desperdicio-ainda-persiste-no-brasil-diz-estudo.html>. Acesso em: 26 de ago. 2020

SALGADO, Jocelem M. **Não ao desperdício 2016/01.** Disponível em: <http://www.gazetadepiracicaba.com.br/_conteudo/2016/01/home/407424-nao-ao-desperdicio.html>. Acesso em: 03 de agosto. 2020

SANTOS, Maria Helena Oliveira. Desperdício de alimentos e sua interferência no meio ambiente. *Instituto Construir e Conhecer*. Goiânia, n.5, 2008. Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/quimica/etileno-amadurecimento-frutas.htm>. Acesso em: 30 de ago. 2020

CAPÍTULO 2

DESENVOLVIMENTO DE BIOFILME A PARTIR DO BAGAÇO DA LARANJA

Data de aceite: 01/04/2021

Lucas Fernandes Domingues
Unesp - Universidade Estadual Paulista
Docente na Etec Prof. José Carlos Seno Junior
Olímpia-SP
http://lattes.cnpq.br/6530790139805833
https://orcid.org/0000-0002-3562-4556

RESUMO: O tratamento químico e reaproveitamento de resíduos são muito explorados na área ambiental e química verde. Considerando o perfil industrial da região noroeste paulista, notou-se a importância de um projeto na reutilização de resíduos da indústria de suco de laranja, neste caso, o bagaço da laranja. Com base na literatura, estabeleceram-se critérios de aplicações e testes com formulações para obtenção de um biopolímero. O uso deste resíduo, voltou-se à extração de pectina e sua polimerização com glicerina, que em condições controladas, originou um material elástico, translúcido, solúvel em água, com aparência comercial agradável com características que o tornam factível e consumível no mercado, o que também agrega valor ao resíduo. Todavia, mesmo realizando o trabalho na direção de desenvolvimento, sugere-se o estudo de uma aplicação em embalagem e ainda se fazem necessárias realizações de experimentos específicos para verificação das propriedades específicas do bioplástico obtido.
PALAVRAS-CHAVE: Bagaço de laranja; bioplástico; biopolímero.

ABSTRACT: Chemical treatment and reuse of waste are widely explored in the environmental and green chemistry areas. Considering the industrial profile of the northwest region of São Paulo, the importance of a project was noted in the reuse of residues from the orange juice industry, in this case, the orange bagasse. Based on the literature, application and testing criteria have been established with formulations for obtaining a biopolymer. The use of this residue turned to the extraction of pectin and its polymerization with glycerin, which under controlled conditions, gave rise to an elastic, translucent material, soluble in water, with a pleasant commercial appearance with characteristics that make it feasible and consumable in the market, the which also adds value to the waste. However, even carrying out the work in the direction of development, it is suggested the study of an application in packaging and it is still necessary to carry out specific experiments to verify the specific properties of the obtained bioplastic.
KEYWORDS: Waste; use; orange bagasse; bioplastic; biopolymer.

1 I INTRODUÇÃO

Plásticos, fibras e borrachas formam uma classe muito importante de matérias, que traz o nome de polímero. A palavra polímero vem do grego, onde poli significa “muitas”, e meros “unidades”, formando, assim, a ideia de “muitas unidades”. As características dos polímeros variam muito, uma vez que estas dependem da natureza química e física das unidades

repetitivas (CANEVAROLO JR, 2006).

Atualmente, a maioria das embalagens flexíveis é produzida por materiais sintéticos não biodegradáveis que além de proporcionarem grande quantidade de lixo, levam milhares de anos para se degradarem acarretando problemas ambientais (RIGO, 2006).

Uma das soluções encontradas para amenizar o problema de poluição ao meio ambiente, foi o desenvolvimento de biofilmes elaborados com materiais renováveis, conhecidos como coberturas biodegradáveis. Neste trabalho, o biofilme foi elaborado a partir do resíduo albedo do bagaço da laranja.

A laranja é uma das frutas mais consumidas e produzidas no mundo atualmente. No Brasil, 96% dessa produção é transformada em suco, o que gera grandes quantidades de resíduos. (ALEXANDRINO, 2007)

Não últimos anos, houve um interesse crescente no uso de resíduos agroindustriais em bioprocessos utilizando estes materiais como substratos. O uso dessa técnica, além de viável economicamente, ajuda resolver problemas ambientais decorrentes do seu acúmulo na natureza.

Este trabalho tem como objetivo principal a produção de um bioplástico através do albedo cítrico da laranja, um componente encontrado no bagaço, resíduo da indústria de suco. Extrair a pectina do albedo da laranja. Testar formulações com diferentes concentrações de reagentes. Realizar experimentos com a finalidade de caracterizar o bioplástico produzido conforme metodologia realizada por Candido e Candido (2015).

2 | DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão teórica

2.1.1 Bioplástico

Bioplásticos são resinas biodegradáveis, cujos componentes são derivados de matérias-primas de fontes renováveis. Em geral, os plásticos biodegradáveis são derivados de produtos vegetais e animais, tais como a celulose, amido, etc., que ocorrem em grande abundância na natureza. O uso em escala destes, substituem as resinas de fontes não renováveis, como os de petróleo. (RICCHINI,2016)

Os polímeros de amido podem ser obtidos de matérias-primas como a mandioca, a batata e o milho e pode ser usado para fabricar sacos de lixo, sacolas entre outros produtos. Um desses polímeros é a amilopectina representada na imagem abaixo:

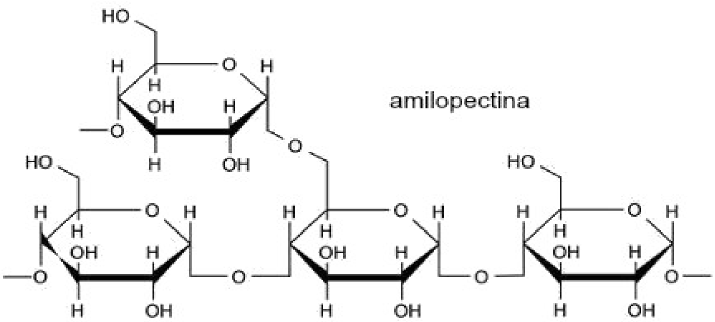


Fig.1 Monômero do amido.

O polilactato é um plástico feito por meio de polimerização do ácido láctico e que pode ser usado como matéria-prima para fazer embalagens plásticas em especial aquelas que têm como objetivo proteger produtos que sejam secos. Originando o poliácido láctico, representado na imagem abaixo:

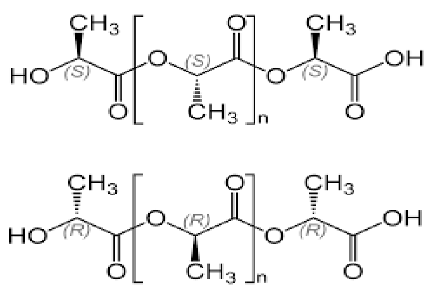


Fig.2 Monômero dos polilactatos.

O Polihidroxialcanoato é um bioplástico que tem uma origem bastante interessante por meio de bactérias. Um plástico que é biocompatível, o que significa que não é rejeitado pelo corpo humano, e por isso mesmo pode ser usado pela medicina para fazer próteses e fios de suturas. O 3 hidroxi-butirato é um monômero de polihidroxialcanoato, que está representada na imagem abaixo:

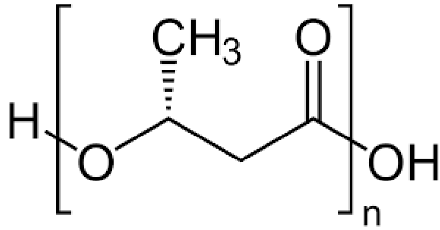


Fig.3 Monômero do Polihidroxialcanoato.

2.1.2 Polimerização

Polímeros (do grego, "muitas partes") são macromoléculas constituídas pela repetição de uma pequena unidade molecular de um determinado composto químico, unidade esta que recebe o nome de monômero. (CARDOSO, 2006-2018)

A reação que dá origem a um polímero é denominada reação de polimerização, em que a molécula inicial (monômero) se agrupa sucessivamente com outras, produzindo o dímero, trímero, tetrâmero e, por fim, o polímero. (CARDOSO, 2006-2018)

2.1.3 Bagaço

O bagaço é o resultado final (ou resíduo) do processo de compressão para a retirada do sumo de um fruto, vegetal ou outra substância. Na economia, o bagaço é um subproduto que pode ser reaproveitado após a retirada da matéria prima.

O bagaço é composto de casca, semente e polpa e geralmente é prensado e paletizado, tendo como destino a suplementação de rebanhos bovinos e suínos, devido à grande quantidade de fibras.

2.2 Metodologia

Neste capítulo serão abordados os materiais, reagentes e métodos utilizados para a realização do mesmo.

2.2.1 Materiais

Para a elaboração do bioplástico utilizou-se como matéria prima principal o albedo cítrico da laranja, um composto proveniente do bagaço, um subproduto da agroindústria, e os seguintes materiais:

Espátula;
Béquer;
Bico de Bunsen;
Tela de amianto;
Tripé;
Estufa;
Suporte Universal;
Funil;
Garra;
Papel filtro;
Bastão de vidro;
Balança analítica;
Proveta;
Pisseta;
Vidro de relógio;
Placa de petri.

2.2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados neste experimento foram combinados com a matéria prima principal com o intuito de melhorar as características do bioplástico. Segue listado abaixo os reagentes utilizados para tal:

- Água Destilada;
- Ácido Cítrico;
- Glicerina

2.2.3 Métodos

2.2.3.1 Extração do albedo da laranja

Para a realização da extração do albedo foi necessário a retirada de todo o flavedo da laranja, ou seja, a retirada de toda a parte externa do fruto, visando a perda mínima do albedo.

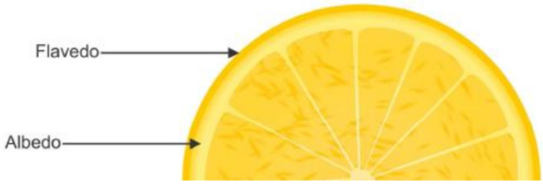


Fig.4 Representação das partes da laranja.

2.2.3.2 Preparo do biofilme

Para o preparo do biofilme, foi necessário que o composto extraído no tópico anterior fosse fatiado em pequenos pedaços para a obtenção de um melhor resultado. Retirou-se também a parte interna do fruto.

Após feito esse processo, pesou-se 15 g das fatias obtidas em um béquer e adicionou-se 100 mL de água destilada e 3 g de Ácido Cítrico. Homogeneizou-se até que o ácido cítrico atingisse sua solubilidade completa.

Essa solução foi aquecida com auxílio do bico de Bunsen, em agitação constante, até atingir a ebulição. Em seguida a solução passou por um processo de filtração convencional, ou seja, com auxílio de um filtro e um funil.

A substância final foi dividida em placas de Petri, onde recebeu a adição de glicerina em uma proporção de 0,2 mL de glicerina para cada 10 mL de solução.

Por fim, as placas foram levadas para a estufa, onde permaneceram por 48h à 45°C.

2.3 Resultados e discussão

Para o desenvolvimento do biofilme, utilizou -se uma técnica na qual consiste no preparo e teste de várias formulações até que obtivéssemos um resultado satisfatório. Foram realizados testes semanais com o intuito de descobrir a formulação correta para o preparo do mesmo. Muitos dos testes realizados foram descartados por apresentarem um resultado negativo.

Como exemplos destes resultados negativos, podemos observar a imagem abaixo. Nesta, não houve um resultado satisfatório, já que o biofilme apresentou como características evidentes uma textura viscosa, quebradiça, devido à grande quantidade de glicerina (agente plastificante) adicionado.



Fig. 5 Resultado não satisfatório

Para solucionar tais problemas, diminui-se consideravelmente a parcela de glicerina que era adicionada para uma certa fração da amostra de modo que se obteve um resultado mais satisfatório que o anterior, com resistência maior, porém com coloração ligeiramente amarela.





Fig. 6 Resultado com coloração escura

Fig. 7 Resultado com coloração escura.

A coloração escura do biofilme se deve a quantidade exagerada que o mesmo permaneceu na estufa, fazendo então com que regulássemos a temperatura e o tempo necessário para a obtenção de uma amostra mais clara.

O produto final resultante dos testes, representado na imagem abaixo, foi um biofilme translúcido, inodoro, com uma maior elasticidade e resistência.

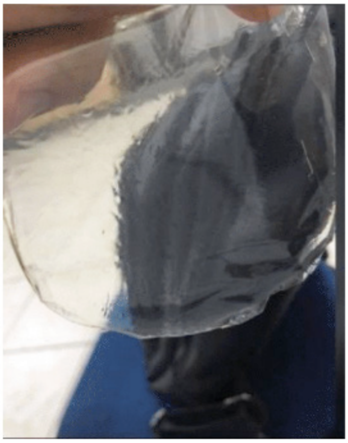


Fig. 8 Resultado Final

Todavia, por ser um protótipo que não está perfeitamente finalizado, ainda necessita ser aprimorado para que se obtenha um resultado com características cada vez mais parecidas com o papel filme, encontrado no nosso cotidiano.

3 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A laranja in natura é uma das frutas mais consumidas pelos brasileiros, mas também pode ser industrializada para a produção de sucos e geleias.

O Brasil é o maior produtor de suco de laranja no mundo, após a extração do suco, cerca de 50% da fruta é descartada na forma de bagaço, e gera anualmente, cerca de dez milhões de toneladas de resíduos (bagaço) que são direcionados quase que em sua totalidade para alimentação bovina.

No entanto, este trabalho mostra que este bagaço pode ser utilizado na obtenção de um biofilme sustentável, viável economicamente e menos prejudicial à natureza comparado aos filmes plásticos obtidos através do petróleo. Temos assim, uma nova forma de utilização do resíduo industrial, reduzindo os impactos ambientais causados por embalagens provenientes do petróleo. Sendo também uma forma que pode agregar valor ao resíduo.

Dada à importância do assunto, é claramente necessária à criação de meios que possibilitem melhor aproveitamento do bagaço da laranja e o projeto segue esta direção.

Após a execução dos experimentos necessários para a extração da pectina e formulação do biopolímero, obteve-se um material elástico, translúcido e de aparência comercial que julgamos agradável.

Todavia, por ser um protótipo, este ainda necessita de outros testes para comercialização.

REFERÊNCIAS

ALEXANDRINO, A. M. et al. **Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por Pleurotusostreatus (Jack:Fr).** Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 27, n. 2, p. 364-368, 2007.

CANDIDO, C. N. CANDIDO, P. A. **Desenvolvimento de biofilme comestível a partir do resíduo industrial do processo de fabricação de farinha de mandioca - manipueira**. Trabalho de conclusão de Curso. UNIFEB. 2015.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARDOSO, M. **Reação de polimerização.** Disponivel em <https://www.infoescola.com/quimica/reacao-de-polimerizacao/> Acesso em 19 Jun. 2018

CYPRIANO, D. Z.; DA SILVA, L. L.; MARIÑO, M. A; TASIC, L. A **Biomassa da Laranja e seus Subprodutos.** Revista Virtual de Química, v.9, n. 1, p. 177; 178, 2017.

DESCONHECIDO. **Bagaço**. Disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Baga%C3%A7o> Acesso em 19 Jun. 2018

DESCONHECIDO. **Conheça os tipos de bioplástico**. Disponível em <http://bioplasticos.com.br/index.php/2016/10/26/conheca-os-tipos-de-bioplastico/> Acesso em 19 Jun. 2018.

FREDDY, G. V. et al. **Utilization of banana waste for the production of lignolytic and cellulolytic enzymes by solid substrate fermentation using two Pleurotus species** (P. ostreatus and P. sajor caju). Proc. Biochem., v. 38, n. 10, p. 1457-1462, 2003.

PANDEY, A. et al. **Solid state fermentation for the production of industrial enzymes**. Curr. Sci., v. 77, n. 2, p. 149-162, 1999.

RICCHINI, R. **O que é plástico biodegradável**. Disponível em <lhttp://www.setorreciclagem.com.br/materiais-biodegradaveis/o-que-e-plastico-biodegradavel/> Acesso em 19 Jun. 2018.

RIGO, L. N. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis**. URI – Universidade Regional Integrada ao Alto Uruguai e das Missões. 2006.

ROSALES, E.; COUTO S. R.; SANROMÁN, M. A. **Reutilisation of food processing wastes for production of relevant metabolites: application to laccase production** by Trametes hirsuta. J. Food Eng., v. 66, n. 4, p. 419-423, 2005.

VILLAS-BÔAS, S.L.; ESPOSITO, E.; MITCHELL, D. A. **Microbial conversion of lignocellulosic residues for production of animal feeds. Animal Feed Science and Technology**, v. 98, n. 1, p. 1-12, 2002.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIOMASSAS AMAZÔNICAS PARA USO EM BIOCOMBUSTÍVEIS

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 03/02/2021

Jardson dos Santos Reis
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/1887931364485043

Felipe de Sá Machado
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/8900797723295031

Douglas Dário Miranda Rabelo
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/6982788018752315

Renato Ferreira Hosanah
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/3689804795910436

Adenes Teixeira Alves
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Faculdade de Estudos Sociais, Departamento de Ciências Contábeis
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/5323633054688660

Ires Paula de Andrade Miranda
Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia – INPA, Coordenação de Biodiversidade, Grupo de Estudos de Palmeiras da Amazônia (LABPALM)
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/1016048143175900

Rayssa Rodrigues Alves
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Faculdade de Educação
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/1922726549102967

Jamal da Silva Chaar
Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química
Manaus – AM
http://lattes.cnpq.br/3817015516293733

RESUMO: Biomassa são materiais biológicos derivados de plantas ou animais, com exceção de fósseis, cujos principais exemplos são culturas florestais e agrícolas que geram resíduos após sua utilização como alimento ou insumo industrial, constitui-se predominantemente em lignina e celulose, e em menor quantidade encontram-se hemicelulose, lipídios, proteínas, açúcares, amido, água, hidrocarbonetos e minerais. O resíduo vem sendo usado como insumo para obtenção direta de energia através de transformações químicas, onde pode se destacar processos de combustão direta, pirólise, gaseificação e fermentação alcoólica. Para determinar o potencial energético da

biomassa são avaliadas suas características como: composição química, poder calorífico e outras propriedades físicas. Para isso são necessários estudos para avaliar o potencial de biomassa residual amazônica para a obtenção de energia, que é o objetivo desse projeto. Cinco resíduos foram utilizados: açaí, casca de cacau, casca de coco, casca de cupuaçu e casca de castanha-do-brasil. As curvas TG mostram a perda de massa da temperatura ambiente para 140 ° C, que está relacionada com a remoção de umidade. A segunda perda de massa é atribuída à matéria volátil na faixa de temperatura de 140–400 ºC, e a terceira perda de massa de 400 a 600 ºC é devida à decomposição do carbono fixo. Avaliando as propriedades térmicas como matéria volátil, umidade, temperatura de ignição e índice médio de reatividade, pode-se afirmar que a amostra de casca de coco possui características de combustão que levam a melhor aproveitamento como combustível, enquanto a biomassa de açaí apresenta propriedades insatisfatórias de combustão as biomassas estudadas. O maior valor de aquecimento é uma propriedade importante que define o conteúdo energético e o uso eficiente desses combustíveis e, para as amostras de biomassa, pode-se observar a seguinte ordem de maior valor de aquecimento: casca de castanha, açaí, casca de cupuaçu, cacau concha e casca de coco.
PALAVRAS-CHAVE: Resíduos de biomassa amazônica, Propriedades físico-químicas, Análise térmica e Energia renovável.

EVALUATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF AMAZONIAN BIOMASS FOR USE IN BIOFUELS

ABSTRACT: Biomass are biological materials derived from plants or animals, with the exception of fossils, the main examples of which are forest and agricultural crops that generate residues after being used as food or industrial input. if hemicellulose, lipids, proteins, sugars, starch, water, hydrocarbons and minerals. The residue has been used as an input for obtaining direct energy through chemical transformations, where processes of direct combustion, pyrolysis, gasification and alcoholic fermentation can be highlighted. To determine the energy potential of biomass, its characteristics are evaluated, such as: chemical composition, calorific value and other physical properties. For this, studies are needed to evaluate the potential of residual Amazonian biomass for obtaining energy, which is the objective of this project. Five residues were used: açaí, cocoa shell, coconut shell, cupuaçu shell and Brazil nut shell. TG curves show the loss of mass from room temperature to 140 ° C, which is related to the removal of moisture. The second loss of mass is attributed to the volatile matter in the temperature range of 140–400 ºC, and the third loss of mass of 400 to 600 ºC is due to the decomposition of the fixed carbon. Evaluating the thermal properties such as volatile matter, humidity, ignition temperature and average reactivity index, it can be said that the coconut shell sample has combustion characteristics that lead to better use as a fuel, while the açaí biomass has unsatisfactory properties combustion the studied biomasses. The highest heating value is an important property that defines the energy content and the efficient use of these fuels and, for biomass samples, the following order of greatest heating value can be observed: chestnut shell, açaí, cupuaçu shell, cocoa shell and coconut shell.
KEYWORDS: Amazonian biomass residues, physical and chemical properties, thermal analysis and renewable energy.

1 | INTRODUÇÃO

Biomassa são materiais biológicos derivados de plantas ou animais, com exceção de fósseis, cujos principais exemplos são culturas florestais e agrícolas que geram resíduos após sua utilização como alimento ou insumo industrial. Na maioria das vezes a biomassa residual não possui destino apropriado o que estimula pesquisas relacionadas ao seu aproveitamento (KALYANI e ANITHA, 2013). A biomassa residual tem como constituintes predominantes lignina e celulose, e em menor quantidade encontram-se hemicelulose, lipídios, proteínas, açúcares, amido, água, hidrocarbonetos e minerais (SUD, MAHAJAN e KAUR, 2008).

Nas últimas décadas vem se estudando em novas aplicações para materiais lignocelulósicos que consiste em utilização de biomassa lignocelulósica disponível no planeta para a produção de biocombustíveis (LIMAYEM e RICKE, 2012). A biomassa tem seu valor economicamente baixo e em suma maioria apresenta-se como um grande problema, no sentido de que o armazenamento e descarte de grandes volumes de sólidos é um processo bastante custoso tanto para a indústria como para os órgãos públicos. Deste modo, esforços para beneficiar ou agregar valor à biomassa residual serão sempre um desafio para a sociedade e em especial para indústrias e governo.

Para determinar se a biomassa residual é adequada a esse processo de conversão algumas de suas características devem ser avaliadas, dentre as quais: composição química, poder calorífico, temperatura de ignição, temperatura de combustão e algumas propriedades físicas como densidade (NAKOMCIC-SMARAGDAKIS, CEPIC e DRAGUTINOVIC, 2016).

Com isso, a caracterização química se torna fundamental para biomassa lignocelulósica, para serem estudadas como matéria-prima para expor suas propriedades e compará-las em relação ao combustível fóssil tradicional (NAIK, VAIBHAV, *et al.*, 2010). Os materiais lignocelulósicos são materiais muito mais reativos e voláteis que carvões ou madeiras, no entanto, há uma concentração diferente na volatilidade que a biomassa possui em relação ao carvão, que pode se alterar conforme as alterações climáticas e variações sazonais da região (SANDERSON, AGBLEVOR, *et al.*, 1996).

A partir da perspectiva sobre biomassa residual, o principal objetivo desta pesquisa é de avaliar e estudar as características físico-químicas de biomassas amazônicas para aplicações energéticas na qual obtivemos resultados satisfatórios que mostram variações nas propriedades físicas e químicas das biomassas estudas, na qual é o objetivos desta pesquisas.

2 | METODOLOGIA

Cinco resíduos de biomassa da Amazônia foram selecionados como biomassa residual para este estudo, são eles: Caroço do açaí, as cascas do Cupuaçu, Cacau, Coco e casca da Catanha do Pará. Estes resíduos foram coletados em feiras e ruas das cidades

de Manaus – AM e Belém do Pará – PA. Após a coleta, as amostras foram trituradas para posteriormente passar por uma peneira de 0,25 mm. Todas as amostras foram secas em estufa a 150 °C durante 2 horas para retirar umidade. Os resíduos da biomassa foram nomeados como ASB ao Caroço do açaí, CUB a casca do Cupuaçu, CAB a casca do Cacau, COB a casca do Coco e CPB a casca da Castanha do Pará, respectivamente.

As análises lignocelulósica foram feitas de acordo com a norma da Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuária, Documento 236 – ISSN 0103 – 025, em que se designa os cálculos de teores de extrativos, lignina e holocelulose. Foi empregado nesta pesquisa um analisador térmico DTG-60H fabricado pela Shimadzu Corp. para análise termogravimetrica. Dois cadinhos de Alumina foram usados para pesar 3.50 $\pm$ 0.5 mg da amostra e do branco. Os testes foram realizados em fluxo de ar síntetico de 25 $mL.min^{-1}$ e taxa de aquecimento de 20 $°C.min^{-1}$ até 800 °C. As curvas de TG-DTG foram representadas em função da temperatura e a partir dos resultados foi possível estimar alguns parâmetros de combustão dos resíduos de biomassa, como umidade, matéria volátil, carbono fixo, temperatura de ignição, taxas de perda de massa e média índice de reatividade. A umidade foi determinada da temperatura inicial para 155 ° C, a matéria volátil foi determinada de 155 a 390 ° C, o carbono fixo foi determinado de 390-600 ° C, e a cinza foi determinada a partir de 600 ° C (LI, ZHAO, *et al.*, 2009). O maior valor de aquecimento (HHV) foi determinado a partir das curvas de DTG usando a correlação de Parikh (PARIKHA, CHANNIWALA e GHOASAL, 2005) para predizer valores de calor mais altos (HHV) de combustíveis sólidos baseados em valores de matéria volátil, carbono fixo e cinza. A correlação usada é dada abaixo:

$$HHV = 0.3536FC + 0.1559VM - 0.0078ASH\left(\frac{MJ}{Kg}\right)$$

(onde FC é carbono fixo, VM é material volátil e teor de cinzas em% peso em base seca).

A capacidade calorífica foi realizada em um Differential Scanning Calorimeter (DSC) DSC-60H fabricado pela Shimadzu Corp. Os testes foram realizados em dois cadinhos de Alumina com tampa, contendo uma quantidade em massa de 2.5 ± 3.5 mg cada. Antes dos testes, as amostras de biomassa foram todas aquecidas a 150 °C por 2 h e depois mantidas em um dessecador para uso. A capacidade calórifica foi calculada para uma amostra aquecida de 30 a 550 °C com taxa de aquecimento de 10 $°C.min^{-1}$, sob atmosfera de gás N_2 e fluxo de gás de 50 $mL.min^{-1}$. Utilizou-se óxido de alumínio 99.99% puro (α-Al_2O_3) como padrão e calibração do equipamento para as medições.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise lignocelulósica

Os teores de extrativos determinados da casca de cupuaçu foram de 2.4% e para o caroço do açaí foram de 4.05%, em que comparados aos da literatura estão em conformidade. Em comparação com estudo realizado por (MESQUITA, LIMA, *et al.*, 2014) mostraram que os extratos de matérias secas possuem variação de minerais entre 1-4%, com o cupuaçu tendo maior porcentagem. Já os estudos realizados por (ALAMAR, 2012) mostram as frações muitas superiores comparadas aos do cupuaçu determinadas nesta pesquisa. O alto teor de extrativos contribui para que seja usado na produção de energia, sendo afetado positivamente o conteúdo da biomassa.

Em relação aos teores de lignina solúvel determinadas para o açaí fora de 44.07% e para o cupuaçu 69.59%, também em conformidade com a literatura em que os estudos realizados para determinação do açaí de (BORBA, CORRADINI, *et al.*, 2009) foram de 48.8% juntamente com (ALAMAR, 2012) mostram teores de lignina com valores aproximados aos determinados nesta pesquisa. Com os estudos de (DA COSTA, 2018) pode-se observar que o teor de lignina para o cacau foi de 29,50% quanto aos dados experimentais apresentados nesta pesquisa foram de 28,89% de lignina no cacau. A partir da composição da biomassa, a holocelulose é que apresenta mais instabilidade e menor resistência. Para fins energético, é indicado a biomassa que apresente maior proporção de lignina do que holocelulose em sua composição (DA COSTA, 2018). Como podemos comparar nas tabelas abaixo os maiores teores de lignina são do CUB, ASB e CAB comparadas as da literatura, assim como seus respectivos teores de holocelulose são relativamente baixo, fazendo sentido de que para o uso energético teríamos que ter absolutamente alto os teores de lignina.

Amostra	Extrativos Experimental (%)	Lignina Experimental (%)	Holocelulose Experimental (%)
ASB	4.04	44.07	38.20
CUB	2.41	69.59	25.98
CAB	0.79	28.89	23.57
COB	1.09	12.27	-
CPB	0.98	56.72	14.25

Tabela 1 Composição lignocelulósica das biomassas.

Os teores de holocelulose da casca do cupuaçu e do açaí foram relativamente altos, tendo em vista que holocelulose é um nome dado para hemicelulose e a celulose juntos, os teores para CUB foi de 25.98% e para o ASB foi de 35.20%. Para as pesquisas de (DA

COSTA, 2018) o teor de holocelulose para o açaí foi de 65.25% o que indica que vários fatores podem contribuir com a composição química da biomassa como a região, clima, solo, etc.

3.2 Análise termogravimétrica

A reação térmica dos resíduos de biomassa fora examinada usando curvas termogravimétricas (TG e DTG). A curva TG evidencia a mudança de massa com o aumento da temperatura, e a curva DTG mostra a taxa de perda de massa em função da temperatura. As curvas TG e DTG podem ser usadas para determinar alterações físico-químicas na estrutura durante a conversão térmica de resíduos de biomassa. As curvas resultantes são dadas na Fig. 1 e 2. Algumas amostras de resíduos de biomassa possuem padrões de combustão semelhantes e suas curvas TG dividem-se em três eventos de perda de massa. O primeiro evento de 29 a 155 ºC está relacionado à perda de água adsorvida. De acordo com o segundo pico, ocorreu perda de massa mais intensa entre as temperaturas de 155 e 390 ° C.

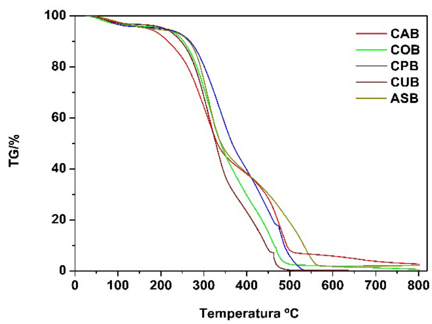


Fig.1 Curvas TG de resíduos de biomassa

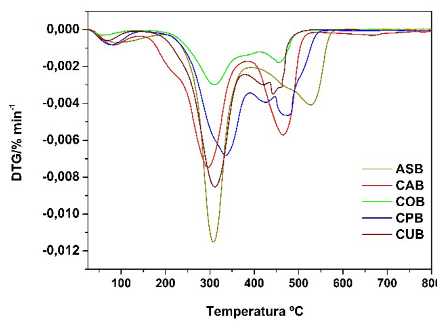


Fig.2 Curvas DTG de resíduos de biomassa

A perda de massa durante esta fase é correspondente à decomposição de hemicelulose e celulose, que são geralmente os componentes perdidos nesta faixa de temperatura e são comumente agrupados como matéria volátil. O último evento de perda de massa foi de 390 a 600 ºC e está relacionado à decomposição da lignina, uma etapa conhecida como combustão de carbono fixo. A queima completa da maioria das amostras de resíduos de biomassa apresentadas neste estudo não excedeu 600 ºC, como visto nas curvas de DTG (Fig. 2). No entanto, com exceção da amostra de CAB, houve ainda uma pequena perda de massa acima de 600 ºC relacionada à decomposição fixa de carbono remanescente do processo anterior (BRAND, BARNASKY, *et al.*, 2018).

De acordo com os estudos de (ZHAO, WANG, *et al.*, 2017), avaliou-se as características físicas e químicas de dois resíduos de biomassa: palha de soja e palha

de milho. A composição termodinâmica dos resíduos ocorreu em temperaturas acima dos descritos anteriormente, em que o primeiro estágio (< 200 ºC) mostrou principalmente que a amostra de resíduos de biomassa perdeu umidade superficial, o segundo estágio de 200–400 ºC foi relacionado à perda de massa volátil de 75,5% (palha de soja) e 78,6% em massa (palha de milho), e a terceira etapa foi de 440 a 600 ºC, correspondendo à perda de massa de carbono fixa de 17,3% em massa (palha de soja) e 13,2% em massa (palha de milho). Nos estudos de (QUEIROZ, MORAIS, *et al.*, 2016), uma pesquisa sobre resíduos sólidos urbanos foi produzida na cidade de Campina Grande, Estado da Paraíba, para aplicações de energia térmica e elétrica. A faixa de perda de massa inicial (24-166 ºC) foi atribuída à umidade, enquanto a segunda perda de massa (166-372 ºC) foi associada à queima de hemicelulose e celulose, característica da composição de materiais orgânicos como papel, borracha, madeira e plásticos presentes em resíduos urbanos.

A partir dos dados obtidos nas curvas DTG, foram calculados os teores de umidade para as amostras de biomassa. As curvas de DTG apresentaram perdas de massa correspondentes a 3,2, 3,9, 4,3, 4,3 e 5,5% para as amostras CUB, COB, CPB, CAB e ASB, respectivamente. De acordo com (HEIDARI, HAJINEZHAD e ASLANI, 2018) um alto teor de umidade no combustível de biomassa não é vantajoso porque aumenta consideravelmente o gasto de energia com o processo de evaporação da água e pode causar problemas de ignição e combustão, como é observado para a amostra ASB, com um alto teor de umidade e temperatura de ignição (em torno de 200 ºC). Amostras de biomassa com alto teor de umidade pode ser submetidas a um processo de secagem realizado durante a colheita, transporte, armazenamento ou na própria linha de processo da planta. No entanto, as mudanças de umidade são devidas a condições climáticas, métodos de transporte e métodos de colheita, entre outros. A temperatura inicial do segundo evento representa a temperatura de ignição, definida como o início da combustão do resíduo de biomassa. Sua determinação é importante porque influencia a estabilidade da chama e a emissão de poluentes (IORDANIDIS, GEORGAKOPOULOS, *et al.*, 2001).

A amostra de COB apresentou uma baixa temperatura de ignição (139,79 ºC), o que significa que o processo de queima começou a uma temperatura mais baixa do que as outras biomassas. Para as amostras CAB, CUB, CPB e ASB, as temperaturas de ignição foram 140,5, 143,7, 149,2 e 200,9 ºC, respectivamente. Os resultados foram satisfatórios em comparação com as temperaturas de ignição da biomassa relatadas por (HAYKıRı-ACMA, 2003): casca de girassol (202 ºC), semente de colza (190 ºC), resíduo de algodão (194 ºC) e resíduo de oliveira (200 ºC). As intensidades de pico do segundo evento na curva DTG (Fig. 2) diferem. Nesta região, a perda de massa ocorreu tão rapidamente que atingiu seus valores máximos de 53,3% em massa, 54,6% em massa, 55,7% em massa, 67,4% em massa e 70,4% em massa para amostras ASB, CPB, CAB, CUB e COB, respectivamente.

A amostra de COB tem uma quantidade maior de matéria volátil, enquanto a enquanto a amostra ASB tem uma quantidade menor, como mostra a tabela abaixo.

Amostra	Umidade/%	Material volátil/%	Carbono Fixo/%	Cinzas/%	Temperatura de Ignição/°C	R_M100/%min^{-1}K^{-1}	HHV/ MJ kg^{-1}
ASB	5.5	53.3	38.0	2.8	200.9	3.8	21.7
CUB	3.2	67.4	29.0	0.2	143.7	5.7	20.8
CAB	4.3	55.7	33.1	2.4	140.5	4.9	20.4
COB	3.9	70.4	23.4	0.7	139.8	5.3	19.2
CPB	4.3	54.6	42.5	0.1	149.2	3.1	23.5

Tabela 2 Análises de resíduos de biomassa da Amazônia. R_M - Reatividade Média

De acordo com (BASU, 2010), a temperatura de combustão é geralmente menor para o combustível com maior teor de matéria volátil. Como as partículas de biomassa têm um conteúdo de matéria volátil maior que o carvão, elas têm uma temperatura de ignição significativamente menor. Analisando as propriedades térmicas da matéria volátil, umidade e temperatura de ignição, pode-se afirmar que a amostra de COB possui características físico-químicas que levariam a uma melhor conversão ao biocombustível, enquanto a biomassa ASB apresenta resultados inferiores às demais biomassas. O terceiro evento de 400 a 600 ºC representa a perda de massa de carbono fixo. As amostras COB, CUB, CAB, ASB e CPB apresentaram 23,4% em massa, 29,0% em massa, 33,1% em massa, 38,0% em massa e 42,5% em massa, respectivamente. A partir de 600 ºC, a curva permaneceu constante, indicando a queima completa dos resíduos. O teor de cinzas é calculado a partir dessa temperatura (Tabela 3) e está associado à maior quantidade de biomassa inorgânica não solúvel, que influencia o processo de queima direta e a vida útil das caldeiras utilizadas durante o processo.

A matéria volátil é inversamente proporcional ao teor de cinzas. A amostra de COB possui baixo teor de cinzas (0,7%) e teor de matéria volátil superior (70,4% em massa), enquanto a amostra ASB apresenta alto teor de cinzas (2,8%) e baixo teor de voláteis (53,3% em massa). Comparando os resultados da Tabela 3 com outros tipos de biomassas incluindo algodão (6,9%), algas (25,4%) e bagaço (4,7%) (CHEN, SHUANG e LIU, 2018) mostra que o teor de cinzas é menor, o que permite material a ser utilizado para a produção de energia renovável.

Outra característica importante da combustibilidade da biomassa é o cálculo do índice de reatividade média (RM), que é definido como a soma da diferença entre a reatividade (R) e a temperatura correspondente à altura do pico, ou seja, para todos os picos, exceto a umidade (GHETTI, RICCA e ANGELINI, 1996). O RM com o maior valor em termos de combustibilidade foi para o CUB (5,7% min^{-1}K^{-1}). A Tabela 3 mostra a relação entre a umidade, material volátil, teor de cinzas, índice de reatividade média e maior valor de aquecimento.

O Valor de aquecimento mais alto (HHV) é definido como a quantidade de calor

liberada pela unidade de massa ou volume de combustível. A amostra de CPB apresentou valor maior para o HHV (23,5 MJ kg-1) enquanto a amostra COB apresentou menor valor para o HHV (19,2 MJ kg-1). Os resultados foram satisfatórios em comparação com o valor de aquecimento da biomassa da casca de coco (19,6 MJ kg-1) [14]. A literatura mostra que o HHV da biomassa bruta está geralmente na faixa de 15 a 20 MJ kg-1, o que é muito mais baixo que o do carvão, variando de 22 a 35 MJ kg-1 (CHANNIWALA e PARIKH, 2002).

3.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

De acordo com as curvas de DSC, as capacidades térmicas específicas dos resíduos de biomassa foram obtidas na faixa de temperatura de 150 a 250 ºC (Fig. 3). A 150 ºC, as capacidades térmicas específicas de todos os resíduos de biomassa apresentaram valores entre 0,9 e 1,1 $J \cdot g^{-1}K^{-1}$, e após essa temperatura, iniciou-se a decomposição dos componentes voláteis da biomassa.

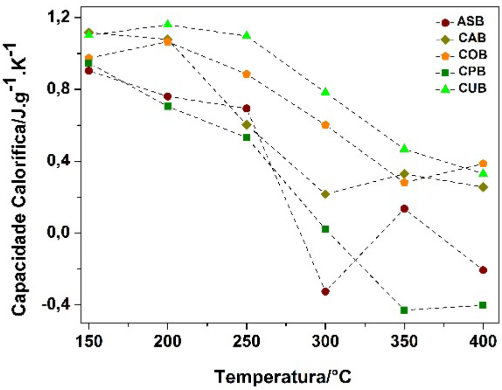


Fig. 3 Capacidade calorífica das biomassas

A 200 ºC, as capacidades específicas de calor das amostras variaram de maneira diferente; os de CAB e COB aumentaram, enquanto os de CUB, ASB e CPB diminuíram. A capacidade específica de calor a esta temperatura está relacionada a diferenças na composição da matéria volátil e, portanto, as amostras com maiores teores apresentam maiores capacidades térmicas, conforme pode ser observado na seguinte ordem: casca de coco, casca de cupuaçu, casca de cacau, açaí e castanha do Pará.

4 I CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que as fibras estudadas possuem um grande potencial para o suo energético. Com relação aos altos teores de ligninas encontrados, mostram-se bem rígidos em sua estrutura que está ligada à sua composição. Os comportamentos térmicos de cinco resíduos de biomassa da Amazônia foram

investigados através da análise térmica de TG-DTG com o objetivo de produzir alternativas de energia renovável para a indústria na região. De acordo com as curvas TG-DTG, existem três eventos de perda de massa. O primeiro evento foi de 29 a 155 ° C, o segundo pico ocorreu entre as temperaturas de 155 e 390 ° C, e o terceiro pico foi de 390 a 600 ° C. Analisando as propriedades térmicas incluindo matéria volátil, umidade, temperatura de ignição e reatividade média índice, pode-se dizer que a amostra de casca de coco possui características físico-químicas que levariam a uma melhor conversão ao biocombustível, enquanto a biomassa de açaí apresenta resultados inferiores aos das demais biomassas. O maior valor de aquecimento é uma propriedade importante que define o conteúdo energético e o uso eficiente desses combustíveis e, para as amostras de biomassa, pode-se observar a seguinte ordem de maior valor de aquecimento: casca de castanha, açaí, casca de cupuaçu, cacau concha e casca de coco. A capacidade específica de calor na temperatura de 200 ºC está relacionada às diferenças na composição da matéria volátil e, assim, as amostras com maior teor de matéria volátil apresentam maiores capacidades térmicas, conforme pode ser observado na seguinte ordem: COB < CUB < CAB < ASB < CPB.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA IBGE Notícias, 28 set. 2019. Disponivel em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-noticias/2013-agencia-de-noticias/releases/16981-pevs-2016-producao-da-silvicultura-e-da-extracao-vegetal-alcanca-r-18-5-bilhoes.html>. Acesso em: 31 ago. 2020.

AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renew. Sust. Energ**, v. 16, p. 5101–5109, 2012.

ALAMAR, P. D. **Caracterização do perfil de fibras em resíduos agroindustriais amazônicos e de sua capacidade de adsorção seletiva**. Belém. 2012.

BASU, P. Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory. **Burlington: Elsevier Inc** , p. 1-96, 2010.

BORBA, J. C. et al. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, TERMOGRAVIMÉTRICA E MORFOLÓGICA DE FIBRAS DE AÇAÍ (EUTERPE PRECATÓRIA). **REDE AGRONANO**, 2009.

BRAND, M. A. et al. Thermogravimetric analysis for characterization of the pellets produced with different forest and agricultural residues. **Cienc Rural**, n. 48, p. 1-10, 2018.

CHANNIWALA, S. A.; PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. Fuel, n. 81, p. 1051-53, 2002.

CHEN, D.; SHUANG, E.; LIU, L. Analysis of pyrolysis characteristics and kinetics of sweet sorghum bagasse and cotton stalk. **J Therm Anal Calorim** , n. 131, p. 1899-99, 2018.

DA COSTA, J. S. **BIOMASSA RESIDUAL PARA USO ENERGÉTICO NO ESTADO DO PARÁ**. Belém : [s.n.], 2018.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, p. 219-230, 2004.

FARIA, D. L. et al. **Caracterização química da madeira de Pinus e de residuos da cultura de Cacau, para produção de compósitos minerais**. XVI Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira - III Congresso Latino-americano de Estruturas de Madeira. São Carlos : [s.n.]. 2018. p. 1-9.

GHETTI, P.; RICCA, L.; ANGELINI, L. Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. Fuel, n. 75, p. 565-73, 1996.

GOLDEMBERG, J. N. F. E. B. C. S. T. Bioenergia no Estado de São paulo: Situação Atual, Perspectiva, Barreiras e Propostas, São Paulo , 2008.

GOMEZ, C. et al. Influence of secondary reaction son the heat of pyrolysis of biomass. **Ind EngChem Res**, v. 48, p. 10222–10233, 2009.

HAYKıRı-ACMA, H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Convers Manag** , n. 44, p. 155-62, 2003.

HEIDARI, A.; HAJINEZHAD, A.; ASLANI, A. A sustainable power supply system, Iran's opportunities via bioenergy. **Environ Prog Sustain Energy** , n. 38, p. 171-88, 2018.

IORDANIDIS, A. et al. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, northern Greece. **Thermochim Acta** , n. 371, p. 137-41, 2001.

JUNG, H. J. G. Analysis of forage fiber and cell walls in ruminant nutrition. **The Journal Nutrition** , v. 127, n. 5, p. 810S-813S, 1997.

KALYANI, P.; ANITHA, A. Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. **Internatioonal Journal of Hidrogen Energy** , p. 4034-4045, 2013.

LI, Q. et al. Comparison of pulverized coal combustion in air and in O2/CO2 mixtures by thermo-gravimetric analysis. **J Anal Appl Pyrolysis** , v. 85, p. 21-28, 2009.

LIMAYEM, A.; RICKE, S. C. Lignocellulosic biomass for bioethanol production: current perspectives, potential issues and future prospects. **Energy and Combust**, v. 4, n. 38, p. 449-467, 2012.

MESQUITA, R. F. et al. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL DE FRUTOS TÍPICOS DA REGIÃO DO VALE DO JURUÁ-AMAZÔNIA OCIDENTAL. **Enciclopédia biosfera**, v. 10, n. 19, p. 2849, 2014.

NAIK, S. et al. Characterization of Canadian biomass for alternative renewable biofuel. **Renewable Energy**, n. 35, p. 1624–1631, 2010.

NAKOMCIC-SMARAGDAKIS, B.; CEPIC, Z.; DRAGUTINOVIC, N. Analysis of solid biomass energy potential in Autonomous Province of Vojvodina, v. 57, p. 186-191, 4 Janeiro 2016.

PARIKHA, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOASAL, G. K. A correlation for calculation HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel** , v. 84, p. 487-494, 2005.

QUEIROZ, A. J. P. et al. Analysis of deterioration and calorific value of urban solid residues. J Therm Anal Calorim, n. 123, p. 949-53, 2016.

SAHU, S. G. et al. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p. 369–378, 2010.

SANDERSON, M. A. et al. Compositional analysis of biomass feed stocks by near infrared reflectance spectroscopy. **Biomass Bioeng**, n. 11, p. 365–70, 1996.

SOUZA, L. K. C. **Produção de carvão mesoporoso baseado em resina fenólica e carvão microporoso a partir do caroço do açaí e sua aplicação na captura de CO2**. Universidade Federal do Pará - UFPA. Belém. 2014.

SUD, D.; MAHAJAN, G.; KAUR, M. Agricutural waste material as potential adsorbent sequestering heavy metal ions from aqueous solution. **Bioresource Technology**, p. 6017-6027, 2008.

TAHERZADEH, R. P. et al. Dissolution of cellose with ionic liquids. **Journal of American Chemical Society**, n. 18, p. 4974-4975, 2002.

VAN DAM, J. E. G. et al. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin. **Industrial Crops and Products**, n. 19, p. 207-216, 2004.

ZHAO, J. et al. TG-DSC analysis of straw biomass pyrolysis and release characteristics of noncondensable gas in a fixed-bed-reactor. **J Dry Technol**, n. 53, p. 47-55, 2017.

CAPÍTULO 4

ELABORAÇÃO DE UM IMPERMEABILIZANTE TÊXTIL Á BASE DE POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS) COM PROPRIEDADES ANTIMICROBIANAS PROVENIENTES DO ÓLEO DA *MORINGA OLEIFERA*

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 05/01/2021

Livia Mazuche Freire e Silva
Escola Técnica Estadual Lauro Gomes
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/2895757133170295

Marcela Andrade Chagas
Escola Técnica Estadual Lauro Gomes
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/5784929969139388

Maria Gabrielli Maciel Gonçalo
Escola Técnica Estadual Lauro Gomes
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/8908297985966813

Mariana Ramos de Morais
Escola Técnica Estadual Lauro Gomes
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/5919924624643884

Ana Paula Ruas de Souza
Escola Técnica Estadual Lauro Gomes
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/9995618502503244

Isabel Pereira
Escola Técnica Estadual Lauro Gomes
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/7521770844707720

RESUMO: Em busca de aperfeiçoar cada vez mais a sua produção, a indústria têxtil encontra-se em constante evolução, visando obter produtos com maior qualidade para seus consumidores. Entretanto, as peças têxteis, muitas vezes, não possuem atividade impermeabilizante e resistência antimicrobiana, podendo ocasionar, deste modo, o mau odor e o risco de contaminação de seus usuários. Nessa perspectiva, o presente trabalho possui por finalidade o desenvolvimento de um impermeabilizante têxtil com propriedade extra, antibacteriana e fungicida, com o fito de fornecer conforto, proteção e preservação da integridade de seus usufruidores, agregando a característica *eco-friendly* em sua produção. Para tanto, seria utilizado, como base de formação, o EPS (poliestireno expandido) – como característica impermeabilizante – e o óleo das sementes da *Moringa oleifera* – como característica antimicrobiana. Para a conformação dos resultados, foi utilizado o método de pesquisa de campo. Nela, há a proposta de integração entre os dados obtidos pelo levantamento bibliográfico e de campo, sendo submetida à três grupos distintos: área da saúde, área química e população. Os resultados alcançados demonstraram que a questão da contaminação através de vestuários é um agravante para a sociedade, além do que a proposta exposta contempla uma grande relevância para a preservação dos indivíduos e está de acordo com os interesses e opiniões de grande parte dos questionados.

PALAVRAS-CHAVE: Impermeabilizante; Isopor©; *Moringa oleifera*; têxteis; antimicrobiano.

ELABORATION OF A TEXTILE WATERPROOFING BASED ON EXPANDED POLYSTYRENE (EPS) WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES FROM THE OIL OF THE MORINGA OLEIFERA SEEDS

ABSTRACT: The textile industries are constantly evolving in order to improve their production and make products with better qualities for their consumers. However, textile garments are not waterproof and has no antimicrobial activity and this can cause bad odor and provoke risks of contamination to its users. In this perspective, the current labor is intended for the development of a textile waterproofing agent with antibacterial and fungicide properties, with the objective of providing comfort, protection and preservation of the integrity of its users, adding the ecofriendly characteristic in its production. For this, the EPS (expanded polystyrene) - to the hydrophobic characteristic – and the oil of the seeds of the Moringa oleifera – to the antimicrobial characteristic - would be used as a production base. The form-based search method (qualitative and quantitative) was used for the conformation of the results. In it, there is the proposal of integration between the data obtained by the bibliographic survey and the forms, being submitted to three distinct groups: health area, chemical area and population. The findings showed that the issue of contamination through garments is an aggravating factor for society, besides that the proposal covers a great relevance for the preservation of the population, and according to the interests and opinions of the people questioned this is really relevant.

KEYWORDS: Waterproofing; styrofoam; *Moringa oleifera*; textile; antimicrobial.

1 I INTRODUÇÃO

As peças de vestuários são empregadas desde a pré-história com a finalidade de proteção ao corpo humano. Atualmente, com a contínua evolução da ciência têxtil, o mercado mundial busca cada vez mais o aperfeiçoamento de sua produção, em vista de se obter produtos com maior qualidade e conforto.

Nesse contexto, a elaboração de têxteis funcionais exibe grande crescimento, pois além de oferecerem suas características naturais, são agregadas, também, propriedades para potencializar as qualidades do produto. Uma dessas funcionalidades são as superfícies hidrofóbicas, cujas propriedades de proteção, autolimpeza e repelência de água vêm gerando interesse nas mais diversas áreas, como em Ciência dos Materiais, Biologia Molecular, Mecânica, dentre outras (LAVA *et al*., 2016; PINHEIRO, 2017; JUSTINO, 2016).

Conjuntamente, além da fabricação de vestimentas impermeáveis, as propriedades antibacterianas e fungicidas ganharam grande relevância. Desse modo, há o investimento nessa nova tecnologia, empregando a produção de roupas que apresentam como características a repelência, autolimpeza e atividade antimicrobiana, evitando odores, contaminações e manchas (PINHEIRO, 2017; JUSTINO, 2016; SILVA, 2009; LAVA et al., 2016).

Entretanto, a maioria das indústrias têxteis não produzem vestimentas funcionais com tais características, seja pela necessidade de estudos voltados à avaliação de produtos

que concedam ao material essas propriedades ou pelo alto custo que podem acarretar (PINHEIRO, 2017).

Dentro dessa temática e em vista da singularidade do momento, objetiva-se a sintetização de um impermeabilizante ambientalmente amigável utilizando-se, como base de produção, o poliestireno expandido (EPS) para caráter impermeável e o óleo de *Moringa oleífera* como propriedade antimicrobiana. Por fim, deseja-se analisar a influência da mercadoria final sobre a superfície das amostras e avaliar a efetividade no que concerne ao teor de impermeabilização, proteção e durabilidade oferecidos no resultado.

2 I FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Hidrofobicidade em têxteis

Durante os últimos anos, as superfícies com propriedades hidrofóbicas têm atingido grande relevância para o mercado têxtil. Essa característica, adquirida por meio de hidro-repelentes, protege um determinado material de agentes danificadores, como a água, o calor e a abrasão. Os elementos citados anteriormente são considerados os maiores fatores de desgaste e de depreciação em materiais, sendo a água o maior problema devido seu alto poder de penetração (COELHO, 2014).

Nesse sentido, a impermeabilização pode aderir funcionalidades variadas em vestuários, como a proteção contra microrganismos, líquidos corrosivos e autolimpeza (SILVA, 2009; PINHEIRO, 2017; WANG *et al.*, 2007).

Segundo Hallet e Johnston (2010), em seu livro “*Fabrics for fashion*” há dois modos de conferir a propriedade impermeabilizante aos têxteis: a primeira diz respeito à adesão de um forro isolante, como demonstrado na Figura a. O segundo modo consiste na utilização de óleos ou ceras impermeabilizantes que são aplicados por cima do tecido, como representado na Figura b (MIÑO, 2015).

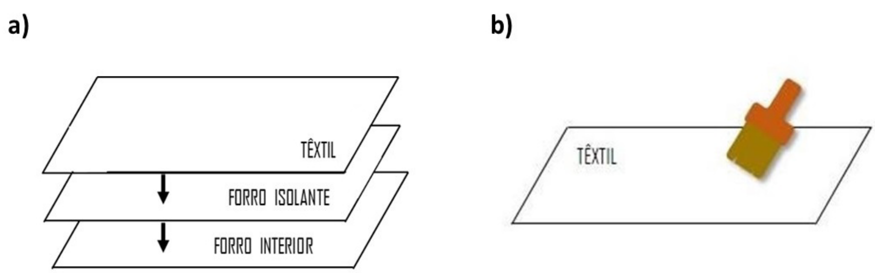


Figura 1. Ilustração da adesão de propriedade impermeabilizante em um têxtil.

Fonte: Adaptado de MIÑO, 2015.

Em suma, a impermeabilização consiste no revestimento de superfícies com um filme ou uma camada de emulsão de polímeros fluorados, que possuem propriedades para impedir a passagem de água através da superfície em questão (ALPALA, 2016).

2.2 Atividade antimicrobiana nos têxteis

Os têxteis podem ser expostos a microrganismos durante sua produção, uso ou armazenamento. Os principais responsáveis pelo ataque às fibras têxteis são as bactérias e os fungos, que podem ocasionar o risco de contaminação e infecção entre os seus usuários (HEINE, 2007).

Os hospitais são considerados locais ideais para a propagação de diversos microrganismos. Entretanto, apesar de os têxteis da área serem utilizados para elevar a higiene e proteção dos enfermos, sua confecção possui o processamento pouco desenvolvido, corroborando para estes se tornarem uma possível fonte de contaminação entre profissionais da saúde e pacientes (MAGALHÃES, 2015).

<table>
<tr><th>Microrganismo</th><th>Exemplo</th><th>Fibra têxtil</th></tr>
<tr><td>Bactérias</td><td>Staphylococcus spp. (S. epidermidis); Bacillus spp. (B. mesentericus, B. subtilis, B. cereus, B. mycoides, B. megaterium); Pseudomonas spp. (P. aureofaciens, P. chlororaphis, P. paucimobilis, P. cepacia); Serratia spp.; Flavobacterium spp.; Corynebacterium spp.; Arthrobacter spp.</td><td rowspan="2">Linho
Seda
Algodão
Poliamida
Poliuretano
Poliacrilonitrila</td></tr>
<tr><td>Fungos</td><td>Aspergillus spp. (A. flavus, A. fumigatus, A. niger, A. terreus, A. nidulans, A. ustus, A. fischeri, A. auratus, A. carbonarius, A. proliferans, A. spinulosus); Penicillium spp. (P. funiculosum, P. raistrickii, P. biforme); Chaetomium spp. (C. cochlioda, C. globusom); Fusarium spp. (F. nivale, F. solani); Rhizopus spp.; Alternaria altemata.</td></tr>
</table>

Tabela 1. Principais microrganismos capazes de contaminar diferentes fibras têxteis.

Fonte: Adaptado de MAGALHÃES, 2015.

A crescente sensibilização dos consumidores para os problemas de saúde e estéticos causados pelo crescimento de microrganismos em tecidos, advindos do contato entre materiais contaminados, foi um impulso para o reconhecimento da necessidade de se usar e desenvolver produtos têxteis com características antimicrobianas, sem que estes alterem as características físicas ou químicas do material (MAGALHÃES, 2015).

Os compostos antimicrobianos a serem aplicados aos materiais têxteis, devem ser eficientes, no que concerne à sua atividade antimicrobiana, em baixas concentrações, com amplo espectro de atividade antimicrobiana e atuar seletivamente em microrganismos indesejáveis. Devem ainda, cumprir os requisitos exigidos por entidades reguladoras, de forma a serem inofensivos para o produtor e consumidor e, devem apresentar reduzido impacto ambiental (FEITOR, 2010).

2.3 Poliestireno Expandido (EPS)

O poliestireno expandido, de sigla internacional EPS, constitui um polímero pertencente ao grupo dos termoplásticos por conseguir ser fundido e solidificado diversas vezes (MEDEIROS, 2016). É resultante da polimerização do estireno em água, contendo, em sua composição, 98% de ar e 2% de poliestireno. Além disso, é um material versátil e aplicado em diversas diretrizes relacionadas à produção de compostos que impulsionam a moderação dos impactos ambientais. No Brasil, tal material é conhecido popularmente pelo nome Isopor© em virtude do registro efetuado pela empresa Knauf Isopor© Ltda (BORGES *et al.,* 2017).

Além de suas características termoplásticas, o poliestireno expandido (EPS) também possui outras propriedades: é inerte, não tóxico, possui baixa densidade, é isolante térmico, hidrofóbico, não é atacado por bactérias ou fungos, e possui certa resistência química quando colocado em ambientes ácidos ou alcalinos (NUNES, 2016).

2.3.1 Aspectos ambientais

Devido sua composição possuir apenas 2% de poliestireno, o Isopor© não agride, não contamina o meio ambiente, não se decompõe na natureza e não é atacado por microrganismos. Porém, apesar de sua composição ser menos agressiva ao meio ambiente e totalmente (100%) favorável à reciclagem, a mercancia possui uma duração de cerca de 150 anos para se decompor, que adjunto da questão da falta de coleta seletiva, acaba preenchendo diversas áreas, como aterros sanitários e lixões, visto que é um material leve, porém volumoso (MEDEIROS, 2016).

Ademais, segundo o presidente da Abrapex (Associação Brasileira de Poliestireno Expandido) Albano Schmidt, no Brasil, somente 5 mil toneladas de Isopor©, de 95 mil toneladas produzidas, são destinadas para o descarte correto (BALBO & TOSTA, 2012).

Com isso, é perceptível que apesar de ser um produto parcialmente compatível com a natureza, o EPS ainda causa diversos danos na mesma, fazendo com que medidas de reutilização do produto sejam necessárias.

A prática de reprodução e não de reutilização do Isopor©, acarreta à superlotação de aterros sanitários e lixões, que com o tempo acabam poluindo o local. Assim, é imprescindível que o poliestireno expandido seja reaproveitado, pois como dito anteriormente, sua composição é 100% reciclável.

2.4 Moringa oleifera

A Moringa oleifera é uma das espécies mais conhecidas da família monogenética Moringaceae (BERNARDI, 2020). Sua árvore possui variação entre 5 a 10 metros de altura e seu plantio é propício desde as regiões subtropicais (secas e úmidas), até as regiões tropicais secas e florestas úmidas (LIMA JÚNIOR & ABREU, 2018; MUNIZ et al., 2015).

É uma espécie perene e originária do subcontinente indiano, também encontrada na América, África, Europa, Oceania e Ásia (BRILHANTE et al., 2017). No Brasil, foi inicialmente cultivada no Estado do Maranhão por volta de 1950, e sua cultura, desde então, vem sendo difundida em todo o semiárido nordestino, devido sua utilização no tratamento de água para uso doméstico (ALMEIDA et al., 2015; PEREIRA et al., 2015).

É conhecida por ser uma planta “multiuso” e “milagrosa”, por conta de seu alto valor nutricional, às suas propriedades medicinais, condimentares, culinárias, no tratamento de água para o consumo humano e dentre outras funcionalidades (RODRIGUES et al., 2016). Diversos estudos em diferentes áreas da Biotecnologia atribuem numerosas propriedades biológicas às diferentes partes da planta, como atividades coagulante, inseticida, antitumoral, antiepiléptica, anti-inflamatória, antimicrobiana, antidiabética, antioxidante, diurética e anti-hipertensiva, o que aumentam a segurança alimentar e promovem um bom estado de saúde (NETO, 2014; CLEMENT et al., 2017).

Suas raízes, assim como seus extratos, são ricas em agentes antimicrobianos, possuindo atividade antibacteriana e fungicida. Também, possui um princípio ativo comum em antibióticos, a pterospermina, que é responsável pelos mesmos efeitos citados anteriormente. O extrato de sua casca apresenta atividade antifúngica, enquanto o excerto do caule mostrou efeitos bactericidas contra a espécie Staphylococcus aureus. O suco fresco de suas folhas inibe o crescimento do organismo Pseudomonas aeruginosa, que é patogênica ao homem (SOUZA, 2016).

3 | METODOLOGIA TEÓRICA

Para a conformação dos resultados, foi utilizado o método de pesquisa de campo (qualitativo e quantitativo). Nela, há a proposta de integração entre os dados obtidos pelo levantamento bibliográfico e de campo.

As pesquisas foram elaboradas através de formulários on-line, sendo estes submetidos a três grupos de áreas distintas: saúde, química e população em geral. Como critério, foi definido a obtenção de respostas de indivíduos com idade entre 15 e 70 anos. Os formulários foram disponibilizados em plataformas digitais, como Facebook, Instagram e WhatsApp. Os dados coletados foram analisados e as respostas foram tratadas no Microsoft Excel. Em seguida, procedeu-se à junção dos resultados referentes à pesquisa de campo com os levantamentos bibliográficos.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Área Química

No questionário destinado à área química, foi levantada a questão, aos interrogados, referente ao incômodo que eles sentem ao deixarem líquidos caírem em seus jalecos. Dos

315 questionados, aproximadamente 67,0% responderam que sim, conforme demonstrado no gráfico a seguir:

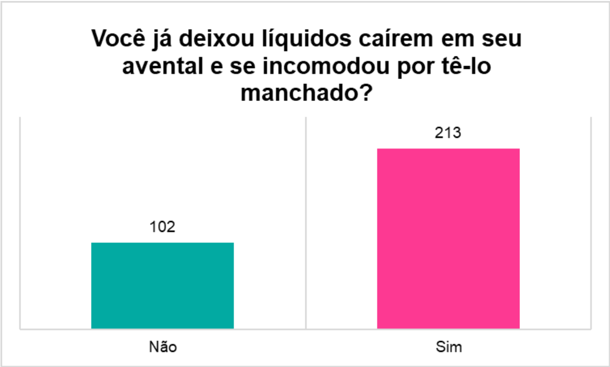


Gráfico 1 - Respostas acerca do incômodo de manchas provocadas pelo derramamento de líquidos.

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Essa questão possui, por finalidade, induzir o indivíduo no que se remete à incidentes casuais que poderiam ser suprimidos com a adesão de um efeito hidrofóbico, com o qual possui características como o potencial de autolimpeza, repelência e proteção contra manchas (JUSTINO, 2016; PINHEIRO, 2017).

Em consonância com a questão anterior, a próxima abordagem refere-se ao aumento do interesse do mercado em superfícies impermeáveis, bem como as características antimicrobianas e o sentimento de segurança abastecido pelos mesmos.

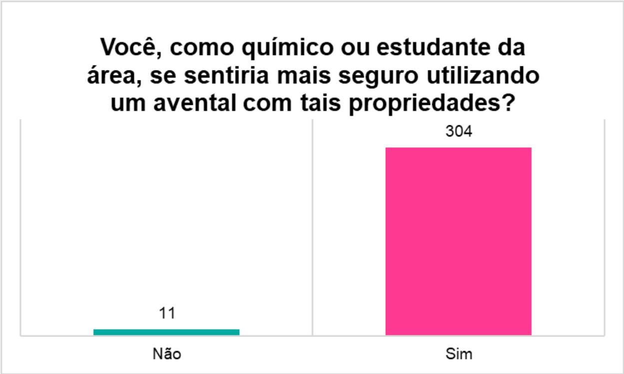


Gráfico 2 - Respostas acerca da segurança advinda da utilização de aventais com caráter hidrofóbico e antimicrobiano.

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Dentre os entrevistados, por volta de 96,0% responderam que se sentiriam mais seguros utilizando roupas com essas propriedades, como demonstrado no Gráfico acima.

Com o exposto, percebe-se que a utilização de vestimentas que contenham tais características é de grande relevância. Este fato é corroborado por PINHEIRO (2017), quando afirma que essas superfícies satisfazem as exigências de seus consumidores em termos de higiene e saúde.

4.2 Área da Saúde

Em relação à área da saúde, a questão exposta no gráfico 3 mostrou que de um total de 196 pessoas, 60,5% destas, ou seja, 112 indivíduos sentem medo de serem contaminadas por microrganismos em seus locais de trabalho.

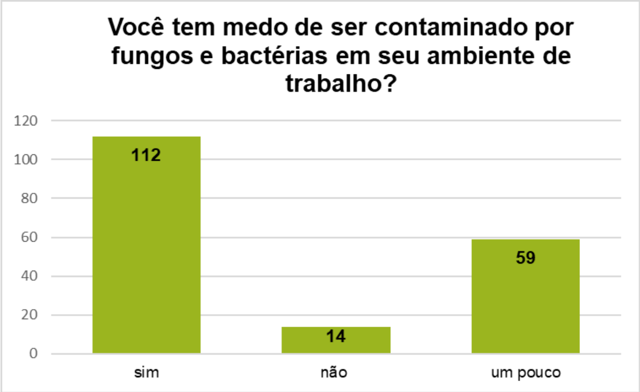


Gráfico 3 - Medo acerca da contaminação por microrganismos em ambiente de trabalho.

Fonte: Elaborado pelas autoras

Assim, as respostas obtidas podem ser associadas à pesquisa "Aspectos de Biossegurança relacionados ao uso do jaleco pelos profissionais da saúde: uma revisão da literatura" (CARVALHO *et al.*, 2009), em que é dito que as roupas medicinais podem contribuir para a disseminação de infecções, promovendo o medo dos indivíduos.

Além disso, 59 pessoas dessa mesma comunidade responderam que sentem um pouco de medo de serem infectados por microrganismos, como mostrado no Gráfico 3. Tal resultado pode ser relacionado ao fato de que a maior parte dos têxteis médicos são produzidos a partir do poliéster, uma fibra que dificulta, porém não impede, o desenvolvimento de bactérias, como dito por FEITOR (2010).

Nossa pesquisa mostrou, também, que 44,4% das pessoas que responderam, indicaram conhecer indivíduos que tenham sido contaminados por microrganismos mesmo utilizando proteções como jalecos, calças e luvas, como demonstra o Gráfico 4.

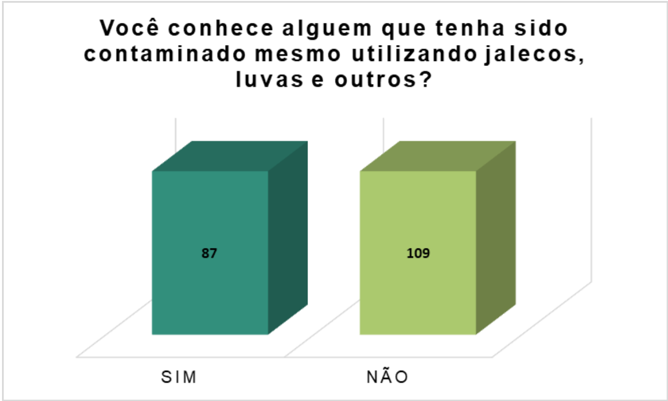


Gráfico 4 - Conhecimento de outros que tenham sido contaminados por microrganismos mesmo com a utilização de EPIs

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Com isso, ainda que a contagem de pessoas que responderam "não", seja maior do que aquelas cujo responderam "sim", ao analisar mais a fundo percebe-se que uma única pessoa pode conhecer mais de 10 indivíduos que foram contaminados por microrganismos. Desse modo o resultado expressa um número alarmante, visto que o número de conhecidos infectados não foi averiguado.

4.3 População

A pesquisa populacional, foi destinada à população que não faz parte da comunidade química nem da área da saúde. Tal feito obteve um total de 431 respostas, incluindo diversas faixas etárias

A entrevista direcionou, inicialmente, os respondentes para uma pergunta, a qual questionava os conhecimentos deles acerca da reciclagem do Isopor©. A pesquisa indicou que 319 pessoas, ou seja, 74% das pessoas que responderam, não sabiam que o Isopor© era totalmente reciclável. Tal dado está expresso no Gráfico 5.

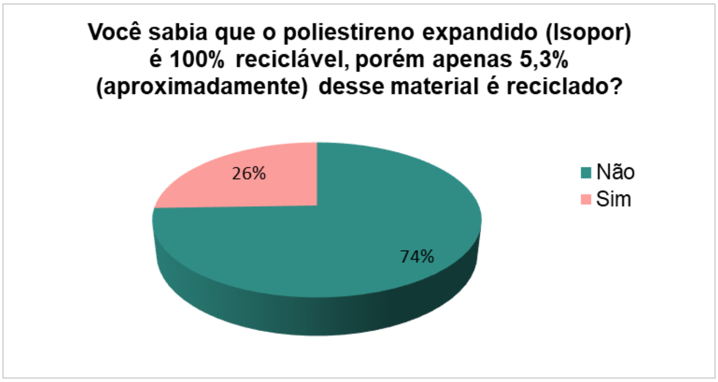


Gráfico 5 - Conhecimento acerca da reciclagem do Isopor©

Fonte: Elaborado pelas autoras.

A falta de conhecimento, no que concerne a reciclagem do Isopor©, contribui para que o EPS ocasione diversos danos à natureza e acabe descartado e preenchendo lixões, como dito por MEDEIROS (2016).

Em relação a questão da contaminação por fungos e bactérias, outra pergunta foi elaborada para que os respondentes indicassem se sabiam que podem ser contaminados por esses microrganismos.

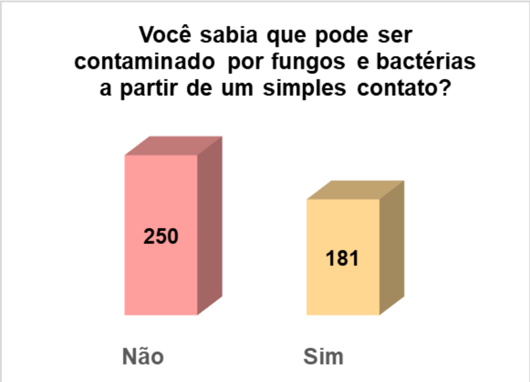


Gráfico 6 - Conhecimento acerca da contaminação por microrganismos a partir de um simples contato.

Fonte: Elaborado pelas autoras

Após analisar as respostas, compreende-se que o total de 250 pessoas desconhecem o fato de poderem ser contaminadas a partir de um simples contato, esse dado expressa um resultado alarmante, visto que a propagação de bactérias e fungos é facilitada por essa

desinformação.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento do presente estudo proporcionou uma avaliação acerca da importância da adesão e utilização de superfícies hidrofóbicas e antimicrobianas em substratos têxteis, permitindo, assim, a sua funcionalização e adequação ao cotidiano de seus usuários. Por conta do atual cenário pandêmico, não foi possível a realização dos testes de solidez para a validação dos objetivos, entretanto, houve a possibilidade da execução de pesquisas de campo para a obtenção de dados consistentes sobre a idealização do projeto e de suas etapas, além da elaboração de uma provável metodologia prática a partir de literaturas.

Os questionários submetidos aos diferentes grupos de pessoas demonstraram que a questão da contaminação através de vestuários, mesmo com a utilização de EPIs e com as devidas medidas de segurança, é um agravante para a sociedade. Além disso, nota-se que a questão *eco-friendly* se torna um meio executável, uma vez que os componentes utilizados são acessíveis, reutilizáveis e de acordo com os interesses e opiniões de grande parte dos questionados.

Dada a importância do assunto, assume-se que o desenvolvimento de maneiras para a impermeabilização de superfícies têxteis com atividade antimicrobiana e com caráter ambientalmente amigável, trata-se de uma alternativa que apresenta grande relevância para a preservação dos indivíduos conforme atestado nos resultados alcançados, além do potencial de aplicação em diferentes segmentos, abrangendo desde as áreas técnicas, até à população em geral, com o propósito de fornecer proteção, integridade e cuidado aos seus usufruidores e ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, F. N. C. **Estudo do processo de extração do óleo da semente de *Moringa oleifera* Lam. visando a produção de biodiesel**. 2015. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná.

ALPALA, A. P. A. **Aplicación de un acabado antibacteriano e impermeabilizante en la ropa de trabajo para los agricultores de San Gabriel utilizando sulfato de cobre y microemulsión de silicona.** 2016. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia - Ciências Aplicadas) – Universidad Técnica del Norte, Ibarra, Equador.

BALBO, T. D. & TOSTA, Y. F. Análise da opinião do consumidor em relação ao descarte de EPS e seus impactos ambientais. **Revista Ciências do Ambiente On-Line**, v. 8, n. 1, p. 22-27, 2012.

BERNARDI, C. J. **Respostas Fisiológicas de Moringa oleífera Lam. e suas interpretações para o cultivo e utilização da espécie no clima tropical continental do Estado do Mato Grosso, Brasil**. 2020. 119f. Tese (Doutorado em Biologia – Diversidade e Manejo da Vida Silvestre) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, Rio Grande do Sul.

BORGES, E.; JUNIOR, E. L. G.; ALMEIDA, I. M. F. Isopedra, suas características físicas ante ao EPS – poliestireno expandido. **Revista científica de Ciências Aplicadas – FAIP**, São Paulo, v. 4, n. 7, p. 66-77, 2017.

BRILHANTE, R. S. N.; SALES, J. A.; PEREIRA, V. S.; CASTELO-BRANCO, D. S. C.; CORDEIRO, R. A.; SAMPAIO, C. M. S.; PAIVA, M. A. N.; SANTOS, J. B. F.; SINDRIM, J. J. C.; RPCHA, M. F. G. Research advances on the multiples uses of *Moringa oleifera*: A sustanaible alternative for socially neglected population. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, v. 10, n. 7, p. 621-630, 2017.

CARVALHO, C. M. R. S.; MADEIRA, M. Z. A.; TAPETY, F. I.; ALVES, E. L. M.; MARTINS, M. C. C.; BRITO, J. N. P. O. Aspectos de biossegurança relacionados ao uso do jaleco pelos profissionais de saúde: uma revisão da literatura. **Texto Contexto Enferm**, v. 18, n. 2, p. 355-340, 2009.

CLEMENT, A.; OLATUNDE, M.; PATRICK, O.; JOYCE, O. Effect of Drying Temperature on Nutritional Content of Moringa Oleifera Leave. **World Journal of Food Science and Technology**, v. 1, n.3, p. 93-96, 2017.

COELHO, C. P.; MANZANARES, G.; MENDEZ, L. M.; **Reutilização do Poliestireno Expandido na produção de impermeabilizante e aditivo para tintas.** 2014. 19 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Química) – Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado, Campinas, São Paulo.

FEITOR, M. C. **Efeito Antibacteriano de tecidos têxteis revestidos por prata através da técnica de posição por plasma**. 2010. 117 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte.

HEINE, E.; KNOPS, H. G.; SCHAEFER, K.; VANGEYTE, P.; MOELLER, M. Antimicrobial Functionalisation of textiles Materials. In: **Multifunctional Barriers for Flexible Structure**. Berlim: Heidelberg, 2007. v. 91, p. 23-38.

JUSTINO, M. A. **Desenvolvimento de superhidrofobicidade permanente em tecido têxtil utilizando nanopartículas de TiO_2 silanizadas**. 2016. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química industrial) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

LAVA, C.; SCHMIDT, M. B.; SIMON, N. J.; WENDORFF, T. D. **Ação bactericida do óleo extraído do cravo-da-índia em contato com tecido de algodão**. 2016. 17 f. Resumo - Trabalho de Conclusão de Curso (Técnico em Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina, Jaraguá do Sul, Santa Catarina.

LIMA JÚNIOR, R. N.; ABREU, F. O. M. S. Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 709-735, 2018.

MAGALHÃES, A. P. S. A. **Atividade antimicrobiana em têxteis**. 2015. 105 f. Dissertação (Mestrado em Controle de Qualidade na Especialização de Água e Alimentos) - Universidade do Porto, Porto, Portugal.

MEDEIROS, W. S. **Biodegradação de poliestireno (Isopor)**. Rio de Janeiro, 2016. (Apostila).

MIÑO, B. V. **Eco-impermeabilización para textiles elaborados en fibras naturales.** 2015. 20 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Desenho Industrial) – Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Ambato, Equador.

MUNIZ, G. L.; DUARTE, F. V.; OLIVEIRA, S. B. Uso de sementes de *Moringa oleifera* na remoção da turbidez de água para abastecimento. **Revista Ambiente e Água,** v. 10, n. 2, p. 454-463, 2015.

NETO, A. C. A. **Avaliação do potencial inseticida de lectinas de sementes de *Moringa oleifera* contra larvas de *Aedes aegypti* resistentes e susceptíveis a organofosfato e adultos de *Sitophilus zeamais***. 2014. 97 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco.

NUNES, V. D. B. **Caracterização do compósito formado por poliestireno expandido (EPS) e celulose microcristalina: impermeabilizante de superfícies**. 2016. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí.

PEREIRA, K. T. O.; SANTOS, B. R. V.; BENEDITO, C. P.; LOPES, R. G.; SILVA, G. M. A. Germinação e vigor de sementes de Moringa oleifera Lam em diferentes substratos e temperaturas. **Revista Caatinga**, v. 28, n. 2, p. 92-99, 2015.

PINHEIRO, D. C. **Avaliação da eficácia de produtos impermeabilizantes aplicados em malha 100% poliéster**. 2017. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Têxtil) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná.

RODRIGUES, L. A.; MUNIZ, T. A.; SAMARÃO, S. S.; CYRINO, A. E. Qualidade de mudas de *Moringa oleifera* Lam. cultivadas em substratos com fibra de coco verde e compostos orgânicos. **Revista Ceres**, v. 63, n. 4, p. 545-552, 2016.

SILVA, A. S. O. S. **Desenvolvimento de formulações para acabamentos têxteis inovadores**. 2009. 72 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, Portugal.

SOUZA, I. F. A. C. **Bioprospecção de antinobactérias endofíticas de folhas de *M. oleifera* Lam. em três localidades do Estado de Pernambuco e avaliação dos metabólitos secundários produzidos por esses micro-organismos**. 2016. 169f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco.

WANG, T.; HU, X.; DONG, S. A general route to transform normal hydrophilic cloths into superhydrophobic surfaces. **ChemComm**, v. 1, p. 1849-1851, 2007.

CAPÍTULO 5

PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE CASCA DE LARANJA ATIVADO COM CLORETO DE CÁLCIO E SUA APLICAÇÃO EM TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM NITRATO

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 14/01/2021

Lucas Fernandes Domingues
Unesp - Universidade Estadual Paulista
Docente na Etec Prof. José Carlos Seno Junior
Olímpia-SP
http://lattes.cnpq.br/6530790139805833
https://orcid.org/0000-0002-3562-4556

Greice Queli Nardes Cruz
Etec Prof. José Carlos Seno Junior
Olímpia-SP
http://lattes.cnpq.br/0802135062933338

Idel Perpetua Castro
Etec Prof. José Carlos Seno Junior
Olímpia-SP
http://lattes.cnpq.br/6630073082811441

Isadora Aparecida Archioli
Etec Prof. José Carlos Seno Junior
Olímpia-SP
http://lattes.cnpq.br/0593336298013220

Lorena Cristina Lopes
Etec Prof. José Carlos Seno Junior
Olímpia-SP
http://lattes.cnpq.br/4229320244031419

RESUMO: Esse trabalho teve por objetivo realizar testes para produzir um insumo para tratamento de água de modo a reduzir a quantidade de nitrato em água para consumo humano contaminada com este detrito. Logo, desenvolveu-se um carvão ativado com cloreto de cálcio, produzido a partir das cascas da laranja. Deste modo, entende-se que este processo desenvolvido contribuiu resultou em um meio barato para tratar água contaminada com alto teor de nitrato. Os resultados dos testes da água contaminada com nitrato, apontaram que, após ser filtrada com o carvão ativado o teor de nitrato baixa aproximadamente entre 23,81% e 47,13%. Sendo assim, uma maneira mais viável e natural de tratar água, reduzindo os gastos desse processo. Concluiu-se que os resultados evidenciaram a potabilidade da água analisada após filtrada através de um reaproveitamento da matéria orgânica que seria descartada. Assim, o carvão produzido pode ser encarado como uma alternativa prática, sustentável e economicamente viável de reutilizar a casca da laranja, já que há uma alta quantidade deste resíduo cítrico desperdiçada anualmente.
PALAVRAS-CHAVE: Carvão ativado; Casca de laranja; Tratamento de água; Nitrato.

PRODUCTION OF CHARCOAL FROM ORANGE PEELS ACTIVATED WITH CALCIUM CHLORIDE AND ITS APPLICATION IN TREATMENT OF WATER CONTAMINATED WITH NITRATE

ABSTRACT: This work aimed to carry out tests to produce an input for water treatment in order to reduce the amount of nitrate in water for human consumption contaminated with this waste. Soon, an activated carbon with calcium chloride was developed, produced from the orange peel. In this way, it is understood that this developed process contributed resulted in an inexpensive way to treat contaminated water with a high

nitrate content. The results of tests of water contaminated with nitrate, showed that, after being filtered with activated carbon, the nitrate content drops approximately between 23.81% and 47.13%. Thus, a more viable and natural way to treat water, reducing the costs of this process. It was concluded that the results showed the potability of the analyzed water after being filtered through a reuse of organic matter that would be discarded. Thus, the charcoal produced can be seen as a practical, sustainable and economically viable alternative to reusing the orange peel, since there is a high amount of this citric waste wasted annually.
KEYWORDS: Activated charcoal; Orange skin; Water treatment; Nitrate.

1 I INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos naturais de grande importância ao desenvolvimento do ser humano. Sendo assim um dos princípios essências à sobrevivência. Somente cerca de 2,5% da água identificada no planeta é doce e no caso de tratamento inadequado, pode ser um dos maiores transmissores de doenças.

No corpo humano a água atua como transmissor para a troca de substâncias e na manutenção da temperatura, com cerca de 70% de sua massa corporal. Portanto, a água deve ter uma qualidade adequada, livre de organismos que podem causar enfermidades e de substâncias orgânicas que provocam efeitos fisiológicos adversos.

A água para o consumo humano deve respeitar os parâmetros estabelecidos segundo a portaria n°. 2.914 do ano de 2011 do Ministério da Saúde (Brasil, 2011). Grosso modo, deve ser livre de Coliformes Totais ou Escherichia Coli, sendo sugerida sua ausência em 100 mL de água, com concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas reduzidas (dentro dos valores máximos permitidos).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e países afiliados, advertem que os seres humanos têm direito de ter acesso a um suprimento apropriado de água potável. Conforme o relatório “Situação Global de Suprimento de Água e Saneamento – 2000” muita gente não foi beneficiada apesar de extrema dedicação para aprimorar as infraestruturas de abastecimento de água e saneamento.

Os riscos à saúde, relativo à água pode provocar doenças e gerar sérias epidemias, em curto prazo (quando contaminadas ou provocadas por elementos químicos ou microbiológicos) ou sendo de médio e longo prazo (quando há anos de água contaminada com agentes químicos como metais ou pesticidas).

Sobre contaminações citamos os efluentes líquidos que contêm elementos de toxidade variada, se referindo à presença de ânions. Por exemplo, aglomeração de nitrato nas águas de abastecimento agrícolas tem provocado um aumento causado pelo uso de resíduos indústrias e sanitários sem tratamentos inadequados. Devido à alta solubilidade em água o nitrato, é hipoteticamente o agente contaminador das águas subterrâneas, ocasionando problemas de distúrbios ecológicos e produção de água potável. Os íons nitrato são estáveis e extremamente solúveis, com o potencial baixo para precipitação ou

adsorção do solo. Assim, tornando difícil de remover usando tecnologias de tratamento de água como a filtração.

O íon NO_3^- habitualmente decorre em baixos teores nas águas superficiais, podendo atingir concentrações altas em águas utilizadas para o consumo. Embora o nitrogênio ser fundamental ao ecossistema, quando há quantidades exagerada acaba sendo um agente poluente por apresentar qualidades físico-químicas que expande a sua disponibilidade nas águas.

A nível global a produção de nitrogênio pelo homem apresentou um aumento significativo a partir de 1950, frequentemente excedendo em 30% o nitrogênio fixado naturalmente. Devido a sua ampla e diversificada procedência está transformando um problema global o aumento da contaminação das águas por NO_3^-. Desta forma, a remoção do nitrogênio tem sido base de várias pesquisas em abundantes países, analisando novas possibilidades de tratamentos de águas contaminadas.

Uma alternativa para o tratamento de água e remoção de íons como os nitratos, é o processo de filtração a partir de filtros de carvão ativado.

Basicamente, na natureza há dois tipos primordiais de carvão: mineral e vegetal. Neste trabalho o estudo é direcionado ao carvão vegetal que, no caso desse projeto, foi ativado segundo a metodologia de Haro (2013).

Carvão ativado, carvão ativo ou carbono ativado é uma forma amorfa de carbono, tratado para aumentar suas propriedades de adsorção. Pode ser fabricada a partir de diversos materiais orgânicos tais como madeiras, cascas de coco, carvão mineral, caroços de frutas, resíduos de petróleo, ossos, entre outros.

Atualmente as pesquisas descrevem a produção de carvão ativado (CA) a partir de resíduos de frutas, bagaço da cana-de-açúcar, restos de couro, etc.

O carvão ativado é um material carbonáceo e poroso, preparado no decorrer de dois processos consecutivos. O primeiro é a carbonização por aquecimento da matéria-prima, temperaturas que podem chegar à 700°C. O segundo é a ativação do carbono, que acontece através de gases oxidantes a temperaturas que altera entre 800 a 900°C. São utilizados amplamente para a adsorção de poluentes em fases líquidas ou gasosas.

A utilização de carvões ativados como adsorventes data de milhares de anos, quando os egípcios por volta de 1.550 a C., empregavam o carvão de madeira para a purificação de agua para fins medicinais. No entanto em 3.750 a C., este já era utilizado na redução de cobre, zinco e estanho na manufatura de bronze e também como combustível doméstico (CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é utilizado em diversas áreas da indústria. As aplicações mais importantes estão direcionadas justamente no tratamento de água, com o propósito de adequá-la aos parâmetros ordenados para o consumo humano, visto que devido a sua porosidade o carvão tem capacidade de purificar a água. Assim removendo odor, mau gosto, coloração, substâncias orgânicas e inorgânicas.

Nesta direção, o presente trabalho visou a produção do carvão ativado a partir do bagaço da laranja. O material foi escolhido com base no que se discorre.

O Brasil é o maior produtor de laranjas no mundo, o Estado de São Paulo favorece com 75% desta produção. De acordo com as estatísticas da FAO (Organizações das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura), no ano de 2012 foi de 68 milhões de toneladas da produção de laranja.

O suco de laranja é uma bebida à base de frutas consumida no mundo. As extrações de suco, muitos dos resíduos que pode provocar problemas ambientais, como sementes, polpas e cascas são descartadas. A casca das frutas cítricas é composta pelo albedo, sendo a parte interna (mesocarpo) e pelo flavedo, sendo a parte externa com a coloração (epicarpo). A laranja apresenta 72-86% de água, além de polissacarídeos como a celulose hemicelulose, pectina e açúcares fermentáveis.

Estima-se hoje que para cada quilo de suco produzido é gerado um quilo de bagaço. Portanto, uma proporção de um para um (1:1). Logo, com todos estes aspectos relacionados, destaca-se a importância de se trabalhar como resíduo.

2 | OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Produzir carvão ativado a partir da casca da laranja com a finalidade de utiliza-la para tratamento de água para consumo humano contaminada com nitrato (NO_3^-).

2.2 Objetivo Específico

Mostrar uma maneira eficiente para reaproveitamento da casca da laranja de modo a agregar valor ao resíduo a partir da produção de um carvão.

Realizar a ativação do carvão pelo processo químico de ativação com a solução de cloreto de sódio ($CaCl_2$);

Analisar qualitativamente e quantitativamente a água contaminada pela amostra em estudo antes a após filtração com o carvão ativado.

3 | DESENVOLVIMENTO

Para a realização deste trabalho, o grupo baseou-se em diferentes bibliografias. O trabalho Pereira e Júnior (2013) serviu como fonte para a produção do carvão a partir da casca de laranja, enquanto o trabalho Haro e Féris (2011), foi consultado na para contemplar metodologicamente a ativação do carvão.

3.1 Produção do carvão ativado a partir da casca de laranja

Para a produção do carvão ativado, lavou-se 4 laranjas para a remoção da casca.

As cascas, depois de lavadas e cortadas, foram trituradas em liquidificador até a formação de pequenos flocos (figura 1).



Figura 1: Casca da laranja triturada.

Fonte: Arquivo pessoal.

Em pequenas quantidades, verteu-se a casca triturada em um cadinho e levou-se este para a mufla em aproximadamente 380°C, com agitação frequente em intervalos entre 1 e 2 minutos até ficar com a coloração preta de modo a tomar cuidado e atenção para que o sistema não entrasse definitivamente em combustão de modo à virar cinzas (figura 2 e 3).

Lavou-se o carvão com água destilada para a remoção de impurezas solúveis e cinzas que passíveis de serem formadas durante a produção. Filtrou-se e reservou-se o carvão no dessecador.



Figura 2: Casca da laranja virando carvão

Fonte: Arquivo pessoal



Figura 3: Casca da laranja virando carvão

Fonte: Arquivo pessoal

Para a ativação química, foi feita uma solução ativante de cloreto de cálcio $CaCl_2$ 4g/L. Pesou-se 1g do carvão e adicionou 250 mL da solução de $CaCl_2$ e agitou-se durante 20 minutos, empregando um novo processo de filtração (Figura 4 e 5).

Vale lembrar que as amostras dos carvões foram maceradas duas vezes (antes e depois a ativação) para aumentar sua eficiência e diminuir o desperdício. Logo depois, foram ativados da mesma maneira e com a mesma solução usando proporções diferentes.

Utilizou-se 250 mL de uma amostra de um poço artesiano contaminada com nitrato, e com o auxílio do pHmetro ajustou o pH que estava 7 para 6 (ação sugerida pela bibliografia consultada), com vinte gotas de ácido clorídrico HCl 0,1 mol/L.

Em um béquer foi adicionado 125 mL da amostra da água com nitrato de um poço artesiano, realizou o mesmo processo de ajuste de pH, baixando de 7,98 para 5,68 com duas gotas de ácido sulfúrico H_2SO_4 1 mol/L. adicionou-se 1,30g do carvão 1 e foi agitado durante vinte minutos no agitador magnético.



Figura 4: Solução em constante agitação.
Fonte: Arquivo pessoal



Figura 5: Solução Filtrada.
Fonte: Arquivo pessoal

Realizou o processo de filtração e guardou-se o filtrado para futuras análises. O mesmo foi feito com a água de outro poço artesiano. Baixado o pH que estava 7,78 e baixou para 5,6 com 2 gotas de ácido clorídrico H_2SO_4 1 mol/L. adicionou-se 1,42g do carvão 1 e agitou por 20 minutos. Realizamos a filtração, guardou-se o filtrado e levou os levou para as futuras amostras.

3.2 Análises físico-química da água

As análises foram realizadas através de metodologia colorimétrica de redução de cádmio em colorímetro HACK modelo DR 890 cedido pelo SAAE de Severínia, parceiro do projeto que também cedeu as amostras de água para análise.

Primeiramente, foi feita uma análise com as amostras cedidas para saber a

concentração de nitrato presente na água, em seguida, foi filtrado com o carvão ativado feito a partir da casca da laranja, realizando novas análises para a comparação do teor de nitrato restante.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a execução das análises, foi possível comparar o teor de nitrato presente em cada amostra. Inicialmente, a amostra continha 8,7 mg/L de NO_{3-} e após a lavagem ficou com 4,6 mg/L perdendo 47,13% da quantidade inicial do íon em questão. Após quinze dias, realizou o mesmo procedimento para verificar se ainda encontrava-se eficiente o carvão. E, em uma segunda amostra, esta contaminada com teor de 13 mg/L de nitrato, observou-se uma queda de 23,81% do inicial. Isto é, a água apresentou teor de após filtrado com carvão ativado de 9,9 mg/L de nitrato.

Conforme o permitido pela legislação vigente, a quantidade máxima de nitrato é 10 mg/L, sendo assim, esse procedimento experimental consegue manter a água contaminada com até 18,5mg/L de NO_3^- com os padrões exigidos para a potabilidade, ou seja, reduzindo a concentração do componente para em torno de 9,8mg/L.

5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Brasil é o maior produtor mundial de suco de laranja e os resíduos gerados desta produção refletem sérios problemas ao meio ambiente. No entanto, estes resíduos podem ser classificados como subprodutos da indústria por possuírem elevado teor de fibras, possibilitando sua utilização como ingrediente em alimentos (RECH & ROSANE 2013).

Levando em consideração a quantidade de bagaços e cascas das laranjas que são desperdiçados e descartados todos os dias, é importante desenvolver métodos para poder reaproveitá-los e utiliza-la em nosso cotidiano.

É sabido que a produção de carvão ativado vem melhorando a qualidade de vida dos consumidores, onde pode ser encontrado no dia-a-dia no filtro para torneiras, na qual purifica a água que vem através das tubulações fornecida pela estação de tratamento para as cidades.

Conhecendo a necessidade das estações de tratamento de encontrar metodologias alternativas de menor custo para o tratamento de efluentes, consideramos elaborar uma nova metodologia com possibilidade de ser aplicada em tratamento de água contaminada com nitrato que se mostrou eficiente ao final do processo de elaboração e aplicação. No mais, sugere-se a reprodução deste carvão e demais estudos com outros íons para comprovar ainda mais a eficiência do carão e também agregar ainda mais valor ao resíduo e ao processo.

REFERÊNCIAS

ANEEL; Agência nacional de energia elétrica. Carvão Mineral. 2006. Disponível em: <https://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf>.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DOS EXPORTADORES DE SUCOS CÍTRICOS. Revista CitrusBR, n. 9, mai. 2017. Disponível em: < https://www.citrusbr.com/verista/maio2017/revista_citrus_0517.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

BRASIL, 2011. **Portaria 2.914 de 12 de Dezembro e 2011**. Ministério da Saúde. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>

CLAUDINO, Antônio. **Preparação de carvão ativado a parti de turma e sua utilização na remoção de poluentes**. Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2003. Disponível em: <https://www2.enq.ufsc.br/teses/mt01.pdf>. Acesso em: 15 jun. 2018.

DEITOS, A; FERNANDES,I.J. **Avaliação Do Resíduo Casca de Laranja Na Obtenção de Pectina e Óleo Essencial**. Porto Alegre, mai. 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Iara_Fernandes/publication/273762050_ AVALIACAO_DO_RESIDUO_CASCA_DE_LARANJA_NA_OBTENCAO_DE_P ECTINA_E_OLEO_ESSENCIAL/links/550aecea0cf290bdc111312b/AVALIACAO-DO-RESIDUO-CASCA-DE-LARANJA-NA-OBTENCAO-DE-PECTINA-E- OLEO-ESSENCIAL.pdf?origin=publication_detail>.

FERREIRA, C. F..; DIAS, G. N.; FRANCISCON, I. N.; MOTA, J. P. T.; OLIVEIRA, T.Q.; **Organização Mundial de Saúde**: guida de estudos. 2014. Disponível em: <http://sinus.org.br/2014/wp-content/uploads/2013/11/OMS-Guia-Online.pdf>.

HARO, N. K.; AMARAL FÉRIS, L. **Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido solvente. Trabalho de diplomação em engenharia química**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2011. Acesso em: 19 jun. 2018.

MENDES, D. Z.; **Biomassa de casca de laranja industrial como fonte de bioetanol e produtos de alto valor agregado**. Campinas 2015. Disponível em <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/248428/1/Cypriano_DanielaZ acharias_M.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2018.

PEREIRA, E. N.; RORIGUES JÚNIOR, V. C. **Carvão do caroço de açaí ativado quimicamente com hidróxido de sódio (NaOH) e sua eficiência no tratamento de água para consumo**. Relatório do Projeto de Pesquisa apresentado à Comissão Avaliadora do Prêmio Jovem Cientista. 2013. Acesso em: 19 jun. 2018.

RECH, R. **Aproveitamento dos subprodutos da indústria de suco de laranja para aplicação em alimentos**. Porto Alegre, 2013. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/102292>. Acesso em: 10 jun. 2018.

TCHÊ QUÍMICA; **Carvão.** Porto Alegre-RS. 2018. Disponível em: <http://www.deboni.he.com.br/carvao.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2018.

CAPÍTULO 6

QUALIDADE DO AR: MARCADORES DE PAPEL DE BIBLIOTECA

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 07/03/2021

Thairine Lima dos Santos
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/4775662626390252

Celeste Yara dos Santos Siqueira
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química
Rio de Janeiro – RJ
http://lattes.cnpq.br/3426538975710525

RESUMO: A qualidade do ar de uma biblioteca no Rio de Janeiro foi monitorada em duas campanhas, em outubro/novembro de 2017 e agosto/setembro de 2018. O objetivo deste trabalho foi identificar e quantificar os Compostos Orgânicos Semivoláteis (COSVs) e Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) relacionados a degradação de papel. Foram coletados oito pontos internos e um externo a biblioteca, além de duas páginas de livros escolhidos aleatoriamente na biblioteca. Os COVs e COSVs foram coletados passando o ar através de tubos de carvão/XAD e sílica, respectivamente durante 24 horas. As análises dos COVs e COSVs foram feitas por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de massas (CG-EM) para identificar os compostos, e por Cromatografia Gasosa acoplada a detector por Ionização em Chama (CG-DIC) para quantificação. Dentre os COSVs, foi encontrado no ar Benzaldeído (0,01-0,09 ng m^{-3}) e Vanilina (0,01-0,65 ng m^{-3}) que são aldeídos originados da degradação da lignina ou da celulose. Em relação aos COVs foi encontrado o Furfural (marcador de papel) variando de 0,5–5,9 μg m^{-3} e Tolueno variando de 0,6 a 6,9 µg m^{-3}. Nas páginas de livros foram encontrados principalmente vanilina (0,02 e 0,44 mg g^{-1}) e tolueno (0,01 mg g^{-1}). Conclui-se, a partir da análise do papel e do ar, que alguns livros e teses contribuem como fonte para presença de poluentes no ar.

PALAVRAS-CHAVE: Poluição Atmosférica, Biblioteca, Furfural, Vanilina.

AIR QUALITY: LIBRARY PAPER MARKERS

ABSTRACT: The air quality of a library in Rio de Janeiro was monitored in two campaigns, in October/November 2017 and August /September 2018. The objective of this work was to identify and quantify the Semi-volatile Organic Compounds (SVOCs) and Volatile Organic Compounds (VOCs) related to paper degradation. Eight points were collected inside and one outside the library, in addition two pages of books chosen at random in the library. VOCs and SVOCs were collected by passing the air through tubes of coal/ XAD and silica, respectively for 24 hours. The analysis of VOCs and SVOCs were made by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC-MS) to identify the compounds, and by Gas Chromatography coupled to a Flame Ionization detector (GC-FID) for quantification. Among the SVOCs, benzaldehyde (0.01-0.09 ng m^{-3}) and Vanillin (0.01-0.65 ng m^{-3}) were found in the air,

which are aldehydes originated from the degradation of lignin or cellulose. In relation to VOCs, Furfural (paper marker) ranging from 0.5–5.9 μg m^{-3} and Toluene 0.6 to 6.9 μg m^{-3}. Vanillin (0.02 and 0.44 mg g^{-1}) and Toluene (0.01 mg g^{-1}) were found on the book pages, in addition to other compounds related to paper degradation. It is concluded, from the analysis of the paper, that some books and theses contribute to the presence of pollutants in the air.
KEYWORDS: Air Pollution, Library, Furfural, Vanillin.

1 I INTRODUÇÃO

O ar é considerado de boa qualidade se seus constituintes tóxicos estiverem abaixo do considerado pela legislação, e na vida moderna em grandes centros urbanos, a qualidade do ar no ambiente interno tem um impacto significativo na saúde e conforto. As pessoas passam a maior parte do tempo em residências, escritórios e outros ambientes internos. A baixa qualidade do ar interno (QAI) pode causar desconforto, problemas de saúde e, no ambiente de trabalho, levar a absenteísmo e menor produtividade. A boa qualidade do ar interior protege a saúde dos ocupantes do edifício e contribui para o seu conforto e bem-estar (IAQ MANAGEMENT GROUP, 2019).

As fontes poluentes podem ser de origem natural, como por exemplo: as emissões vulcânicas, os incêndios florestais, os aerossóis dos oceanos, ou de origem antrópica, que resultam das inúmeras atividades humanas (PIRES, 2005).

Fontes típicas de poluição do ar incluem materiais de construção, de acabamento e de escritórios. Itens como, carpetes, móveis, roupas e tapetes não somente liberam fibras, formaldeído e outras substâncias químicas, como também fornecem ambiente propício para a proliferação de agentes biológicos, tais como bactérias, fungos e ácaros (BRICKUS *et al.*, 1999).

Uma grande variedade de leis e regulamentações existem em diversos países, inclusive no Brasil, no que concerne à exposição máxima tolerável de diversas substâncias químicas no ar (GIODA, 2013).

A Vanilina é atribuída a degradação da lignina ou celulose, e é considerada um marcador dessa deterioração (GIBSON, 2012). A vanilina tem um aroma de baunilha com odor doce característico que pode potencialmente contribuir para o aroma de livros antigos (ROCHA, 2008). Em altas concentrações, a vanilina é tóxica para as células vivas (GALLAGE et al., 2014)

Compostos como hexanal, benzaildeído e furfural também são formados durante a degradação de materiais à base de papel. Em particular, o furfural, que está ligado à hidrólise ácida e à oxidação da celulose, arabinose e xilose, é considerado um composto relevante de degradação de carboidratos e tem um importante papel diagnóstico como marcador de degradação do material celulósico (LATTUATI-DERIEUX *et al.*, 2004; 2006; GIBSON *et al.*, 2012) e acidez de papel (STRLIČ *et al.*, 2009).

A exposição a benzoaldeído em ambientes fechados pode contribuir para um maior

risco de câncer (CAVALCANTE, 2006).

Apesar de não ser considerado um marcador de papel o tolueno é um composto de grande importância quando se trata de qualidade do ar.

Compostos orgânicos voláteis, como o tolueno são comumente encontrados no ar interior provenientes da emissão de solventes orgânicos da tinta utilizada para impressão de teses e livros. Dependendo da concentração e tempo de exposição, essa substância pode causar sonolência, tontura, fadiga, narcose e morte (PHILLIPS *et al*., 1930).

Tolueno é um composto lipossolúvel e tóxico que age como depressor do sistema nervoso central e apresenta toxidade mesmo em baixa concentração (WHO, 2000).

Valores de concentração limite para tolueno são estabelecidos apenas para ambientes externos e na legislação internacional. São Fontes externas de tolueno a combustão de combustíveis fósseis e práticas de cozimento (U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, 2007).

O estudo da qualidade do ar dentro da biblioteca evidencia a necessidade de se controlar, de forma urgente e planejada, as emissões para os poluentes encontrados.Desde o início da humanidade, o homem tem se preocupado em registrar todo o conhecimento por ele produzido. A história consolida a importância da existência das bibliotecas através do tempo para a preservação e conservação do conhecimento humano, e da preservação do patrimônio intelectual da nação (SANTOS, 2012).

O objetivo do trabalho é identificar e quantificar compostos marcadores de papel em sítios internos e externos, e inferir as possíveis fontes destas substâncias, e a influência no conforto e bem-estar dos usuários e funcionários da biblioteca.

2 | METODOLOGIA

As amostragens de ar aconteceram em duas campanhas, uma em outubro e Novembro de 2017 e outra em Agosto e Setembro de 2018, sendo realizadas em oito pontos internos e um externo da biblioteca.

2.1 Determinação de compostos orgânicos semi-voláteis (COSVs) no ar e no papel

As amostras de material particulado foram coletadas por filtração do ar ambiente através de um amostrador de ar de alto volume “Hi-Vol”, do inglês *High Volume Sampler*, seguindo os procedimentos estabelecidos pela USEPA (1992).

O amostrador foi equipado com filtros de fibra de quartzo com diâmetro de poros de 10 μm (superfície de 20 cm x 25cm) com fluxo de 1,26 m^3/min. Antes da amostragem, os filtros de quartzo foram levados à uma mufla durante 8h a uma temperatura de 560ºC a fim de remover o carbono orgânico.

A extração dos compostos orgânicos presentes no filtro e em folhas de papel da contracapa de livros de 1930 e de 2000 foi realizada através de agitação ultrassônica em

quatro períodos de 20 minutos utilizando 50 mL de solução de diclorometano:metanol (9:1) em ultrassom (40kHz) a temperatura ambiente.

Após o processo de extração dos compostos, foi realizada uma cromatografia à líquido a fim de fracionar os compostos orgânicos presentes na amostra em três fases: hidrocarbonetos alifáticos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares. A coluna cromatográfica foi feita utilizando uma suspensão de 2,5 g de sílica (previamente ativada por 24 h a 120 °C) em 10 mL de n-hexano que foi adicionada a uma coluna de vidro de tamanho 15 cm x 1 cm. Em seguida, a amostra foi adicionada à coluna e iniciou-se o fracionamento da amostra que se deu da seguinte forma: a fração 1 composta pelos hidrocarbonetos saturados foi eluída com 10 mL de n-hexano, a fração 2 composta de aromáticos foi eluída com 10 mL de n-hexano:diclorometano (8:2) e a fração 3 composta pelos compostos oxigenados foi eluída com 10 mL de diclorometano:metanol (9:1).

Na análise em CG-DIC foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 7890, com injetor automático, e coluna capilar de sílica fundida com fase estacionária DB-5 (J & W, 30 m x 0,25 mm di, df= 0,25 um). As condições analíticas utilizadas foram 40 °C a 150°C, à 15°C /min, e 150 °C a 300 °C, 6,0°C/min, e manutenção em isoterma por 20 min a 300°C. O injetor possuía temperatura de 290°C e o detector de 325 °C, sendo usado H_2 como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 uL de amostra.

Na análise em CG-EM foi utilizado um cromatógrafo a gás Agilent Technologies modelo 6890 e Espectrômetro de Massas de fabricação Agilent Technologies 5973. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida e condições analíticas similares a análise no CG-DIC. Foi usado He como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 uL de amostra.

Os espectros de massa obtidos foram comparados a espectros de referência, de acordo com a ordem de eluição e do perfil de distribuição dos compostos obtidos da literatura com objetivo de identificar os compostos nos cromatogramas.

A quantificação dos compostos de interesse do trabalho foi efetuada utilizando Pireno Deuterado (pireno-d10) como padrão interno.

2.2 Determinação de compostos orgânicos voláteis (COVs)

A coleta de ar para a determinação dos COVs foi realizada por meio de um sistema de amostragem constituído por uma bomba de vácuo conectada através de um tubo de Tygon a um tubo de vidro com quatro saídas laterais, onde foram acopladas torneiras de Teflon que funcionam como controladoras de fluxo. A essas torneiras foram conectados, em uma extremidade, rotâmetros com fluxos ajustados em 1,0 L/min e na outra extremidade os cartuchos colocados em série, sendo um cartucho de carvão ativo conectado em série a um cartucho de XAD-4, utilizados para adsorver os poluentes.

Para a extração das amostras os cartuchos foram cortados nas extremidades e os leitos transferidos separadamente para vials de 2,0 mL onde, em seguida, foi adicionado

500μL de uma solução 50 ng/μL de tolueno deuterado como padrão interno.

Na análise em CG-DIC foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard 5890 GC com injetor automático e coluna capilar de sílica HP-VOC, com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 1,2 μm de espessura de filme (J & W Scientific). As condições analíticas utilizadas foram 30°C (por 5 minutos) até 280°C, 10°C/min. O injetor possuía temperatura de 260°C e o detector de 290 °C, sendo usado H_2 como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 uL de amostra.

Na análise em CG-EM foi utilizado um cromatógrafo a gás Hewlett-Packard 5890 GC acoplado a um Espectrômetro de Massas modelo 5972. Foi utilizada uma coluna capilar de sílica fundida e condições analíticas similares a análise no CG-DIC. Foi usado He como gás de arraste e injeção sem divisão de fluxo de 1 uL de amostra.

A identificação e quantificação dos COVsfoi realizada de forma similar aos COSVs,porém neste caso a substância utilizada como padrão interno foi o Tolueno Deuterado.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Marcadores de papel nos COSVs

A terceira fração eluída no fracionamento do material particulado, composta pelos compostos oxigenados, revelou uma diversidade de compostos, onde foram identificados marcadores de papel (Tabela 1).

Benzaldeído foi encontrado nos pontos TES I, COR e PER, com concentrações de 0,01-0,09 ng m^{-3}. Benzaldeído é formado durante a degradação de materiais à base de papel (CINCINELLI *et al.*, 2016). A Figura 1(A) mostra a foto de papel em degradação encontrado no sítio TESI.

Vanilina foi encontrada no ponto OBR, com 0,65 ng m^{-3}, onde obras antigas de Paris se encontram em estado de degradação (Figura 1(B)). Estudos recentes apresentam a concentração de subprodutos voláteis emitidos pelo papel à medida que se deterioram, e a Vanilina foi atribuída à degradação da lignina ou da celulose (GIBSON *et al.*, 2012).

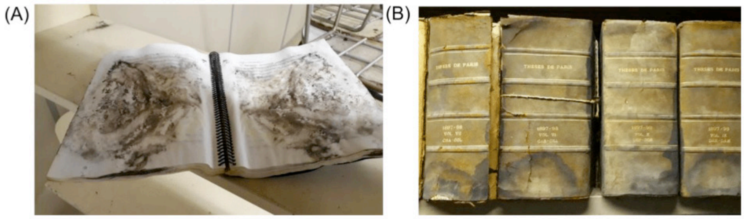


Figura 1: (A) Foto de tese em estado de degradação no sítio TESI, e (B) Foto de obras antigas de Paris no sítio OBR.

Foram identificados e quantificados compostos polares em folhas de livro de papel antigo (PAPAN) e de livro novo (PAPNO) da biblioteca (Tabela 1). Alguns compostos identificados nas análises de ar interno foram detectados nas análises de folhas de livros, sugerindo estes como fontes dos compostos.

Vanilina foi identificada nas folhas de papel novo e antigo, em concentrações de 0,02 e 0,44 mg g^{-1}, respectivamente, corroborando a degradação da lignina ou celulose em vanilina (Figura 2).

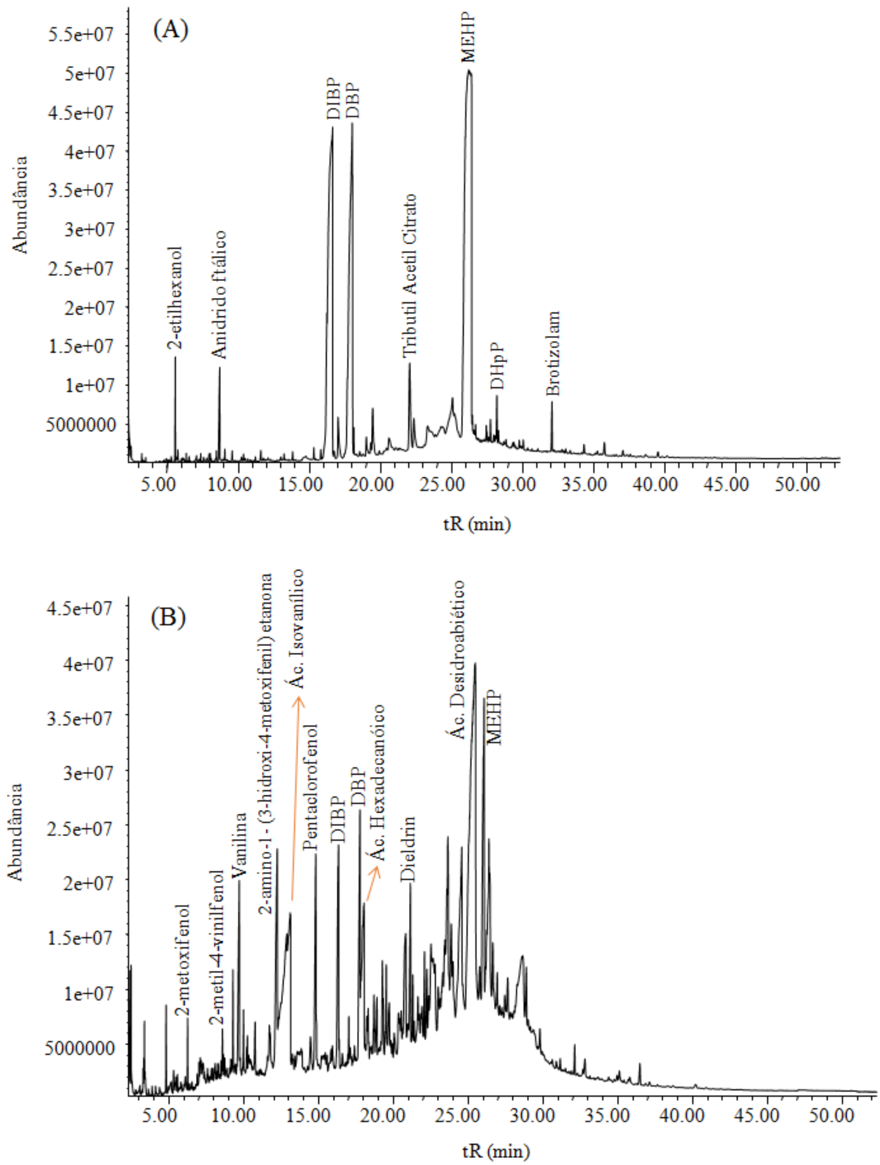


Figura 2: Cromatograma de íons totais da fração de compostos polares (A) do PAPNO, (B) do PAPAN.

O Isoeugenol é um precursor para a produção biotecnológica de vanilina, indicando que o isoeugenol é diretamente degradado para a vanilina (DAUGSCH &PASTORE , 2005; FURUKAWA et al., 2003). Isoeugenol foi detectado no papel antigo com concentração de 0,04 mg g^{-1}.

Guaiacol (2-metoxifenol) é um produto natural fenólico isolado a partir da oxidação da lignina, assim como Acetovanilona (RAWAT *et al*., 2020). Ambos detectados no papel antigo com concentrações de 0,75 e 0,50 mg g^{-1}, respectivamente.

Ácido isovanílico é derivado estruturalmente tanto do ácido benzóico como a partir do guaiacol (2-metoxifenol), compostos presentes nas análises de papel (SILVA, 2017). Em estudos sobre a despolimerização da lignina por oxidação do ar úmido o ácido isovanílico foi o principal produto a 150 °C e pressão de oxigênio de 1000 psi (IRMAK *et al*., 2020).

Porém isoeugenol, guaiacol, acetovanilona e ácido isovanílico não foram detectados em análises do ar, somente na análise do papel, indicando apenas sua ocorrência natural na presente pesquisa.

Composto	Composição	P. M.	TES I	COR	PER	OBR	PAPNO	PAPAN
Benzaldeído	C_7H_6O	106	0,01	0,01	0,09	nd	nd	nd
Vanilina	$C_8H_8O_3$	150	nd	nd	nd	0,65	0,02	0,44
Ácido Isovanílico	$C_8H_8O_4$	168	nd	nd	nd	nd	nd	1,29
2-metoxifenol (Guaiacol)	$C_7H_8O_2$	124	nd	nd	nd	nd	nd	0,75
Isoeugenol	$C_{10}H_{12}O_2$	164	nd	nd	nd	nd	nd	0,04
Acetovanilona	$C_9H_{10}O_3$	166	nd	nd	nd	nd	nd	0,50

Tabela 1:Concentração em ng m^{-3} dos compostos polares identificados no ar e em mg g^{-1} dos compostos polares identificados nas folhas de papel.

3.2 Marcadores de papel nos COVs

Tolueno é um composto abundante nas análises de ar, ausente apenas no sítio COR. Os níveis variaram de 0,6 a 6,9 µg m^{-3} (Tabela 2). Em seis pontos de amostragem (SUB, PER, ALU, TESII, OBR, HALL) o Tolueno tem maior contribuição de fontes internas que externas devido a razão entre a concentração interna/externa (Razão I/O) ser maior que um (Figura 3).

A contribuição interna pode ser atribuída à tinta das páginas impressas de livros (CASELLI *et al*., 2009). Tolueno foi detectado nas folhas de papel novo com concentração de 0,1 ng m^{-3} (Tabela 2).

Os níveis de furfural variaram de 0,5-5,9 µg m^{-3} para os sítios SUB, PER, TES II e OBR (Tabela 2), devido ao maior número de livros contidos nesses pontos. Nos sítios HALL, COR e ALU, furfural não foi detectado, provavelmente porque não há fonte específica. Furfural é considerado um importante composto de degradação de carboidratos e tem

um importante papel diagnóstico como marcador da degradação do material celulósico (LATTUATI-DERIEUX *et al.*, 2004).

Composto	Tolueno	Hexanal	Furfural
Composição	C_7H_8	$C_6H_{12}O$	$C_5H_4O_2$
P.M.	92	100	96
TESI	0,6	nd	nd
COR	nd	nd	nd
SUB	3,8	nd	3,6
PER	3,5	nd	1,3
ALU	2,8	nd	nd
HALL	2,9	1,8	nd
TESII	3,0	nd	0,5
OBR	6,9	nd	5,9
EXT	2,5	nd	nd
PAPNO	0,01	nd	nd
PAPAN	nd	nd	nd

Tabela 2: Concentração em μg m^{-3} dos Compostos Orgânicos Voláteis identificados no ar e em mg g^{-1} dos compostos Orgânicos Voláteis identificados nas folhas de papel.

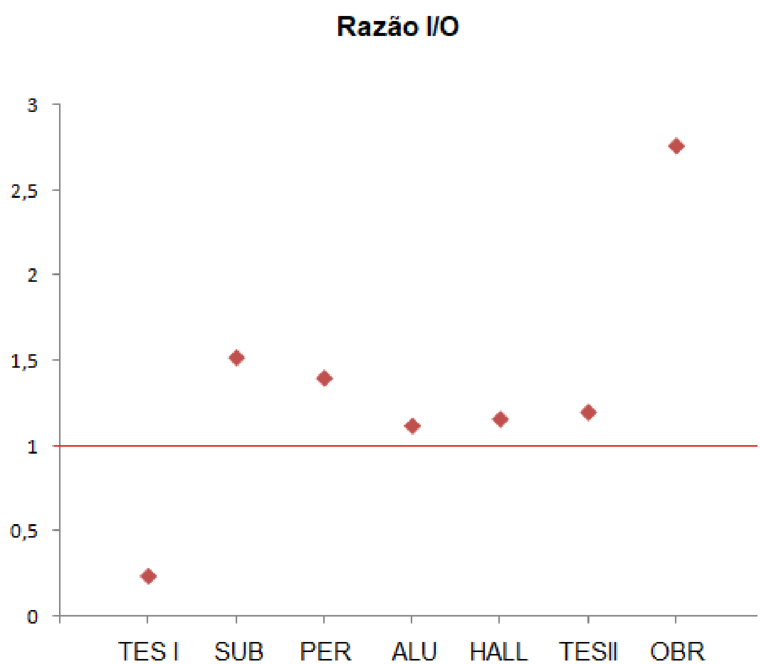


Figura 3: Gráfico da Razão indoor/outdoor (I/O) do Tolueno para os pontos amostrados na biblioteca.

4 I CONCLUSÃO

Foi encontrado um elevado número de compostos orgânicosna análise de ar e na análise de papel de uma biblioteca no Rio de Janeiro. Com relação à compostos que podem ser utilizados como marcadores para a identificação da degradação do papel, foram detectados benzaldeído, furfural e vanilina. Um composto importante é o tolueno, encontrado nas análises do ar devido a emissão por parte das tintas utilizadas na produção dos livros e de teses.

O monitoramento do ar interno na biblioteca e a verificação da insalubridade devem ser realizados periodicamente, visando principalmente os compostos que possuem toxicidade humana, a fim de verificar o aumento destes no ar.

REFERÊNCIAS

BRICKUS, L. S. R., AQUINO NETO, F.R. **A qualidade do ar de interiores e a química**. Química Nova (Online), Vol. 22, n.1, p. 65-74, 1999.

CASELLI, M., DE GENNARO, G., SARACINO, M.R., TUTINO, M. **Indoor contaminants from newspapers: VOCs emissions in newspaper stands**. Environ. Res. 109, 149–157, 2009.

CAVALCANTE, R. M., CAMPELO, C. S., BARBOSA, M. J., SILVEIRA, E. R., CARVALHO, T. V., NASCIMENTO, R. F. **Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in an academic institute in Fortaleza, Brazil**. Atmospheric Environment, 40, 5701-5711, 2006.

CINCINELLI, A., MARTELLINI, T., AMORE, A., DEI, L., MARRAZZA, G., CARRETTI, E., BELOSI, F., RAVEGNANI, F., LEVA, P. **Measurement of volatile organic compounds (VOCs) in libraries and archives in Florence (Italy).** Science of The Total Environment, 572, 333-339, 2016.

DAUGSCH, A. & PASTORE, G. **Obtenção de vanilina: oportunidade biotecnológica.**Quim. Nova, Vol. 28, No. 4, 642-645, 2005.

FURUKAWA, H., MORITA, H., YOSHIDA, T., NAGASAWA T. **Conversion of isoeugenol into vanillic acid by Pseudomonas putida I58 cells exhibiting high isoeugenol-degrading activity.** Journal of Bioscience and Bioengineering, Volume 96, Issue 4, Pages 401-403, 2003.

GALLAGE, N., HANSEN, E., KANNANGARA, R. *et al.***Vanillinformationfromferulicacid in *Vanillaplanifolia*iscatalysedby a single enzyme**. *Nat Commun*5, 4037, 2014.

GIBSON, L.T., EWLAD-AHMED, A., KNIGHT, B., HORIE, V., MITCHELL, G., ROBERTSON, C.J. **Measurement of volatile organic compounds emitted in libraries and archives: an inferential indicator of paper decay?**Chem. Cent. J. 6, 42, 2012.

GIODA, A. **Poluição atmosférica e de interiores: influência mútua e seus reflexos na saúde.** Tese de Doutorado – Instituto de Química, UFR, Rio de Janeiro, 2003.

IAQ MANAGEMENT GROUP. **Guidance Notes for the Management of Indoor Air Quality in Offices and Public Places, 2019.** The Government of the Hong Kong Special Administrative Region. Disponívelem: < https://www.iaq.gov.hk/media/82253/gn_officeandpublicplace_eng-2019.pdf>. Acessoem: Março de 2019.

IRMAK, S., KANG, J., WILKINS, M. **Depolymerization of lignin by wet air oxidation.**Bioresource Technology Reports, Volume 9, 100377, 2020.

LATTUATI-DERIEUX, A., BONNASSIES-TERMES, S., LAVÉDRINE, B. **Identification of volatile organic compounds emitted by a naturally aged book using solid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry**. J. Chromatogr. A 1026, 9–18, 2004.

LATTUATI-DERIEUX, A., BONNASSIES-TERMES, S., LAVÉDRINE, B. **Characterisation of compounds emitted during natural and artificial ageing of a book. Use of headspacesolid-phase microextraction/gas chromatography/mass spectrometry**. J. Cult. Herit. 7, 123–133, 2006.

PHILLIPS, M.; GLEESON, K.; HUGHES, J.; GREENBERG, J.; CATANEO, R.; BAKER, L.; MCVAY, W.; **Volatileorganiccompounds in breath as markersoflungcancer: a cross-sectionalstudy.** Lancet 1999, 353, 1930.

PIRES, D. O. **Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.** Dissertação de Mestrado - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

RAWAT, S.; GUPTA, P.; SINGH, B.; BHASKAR, T.; NATTE, K.; NARANI, A. **Molybdenum-catalyzed oxidative depolymerization of alkali lignin: Selective production of Vanillin.** Applied Catalysis A: General, 598, 117567, 2020.

ROCHA, SÌLVIA MARIA, VIRGINIA GONÇALVES, DMITRY EVTUGUIN, IVONNE DELGADILLO,**Distinctionandidentificationofligninsbasedontheirvolatileheadspacecomposition.** Talanta, 75, 2,594-597, 2008.

SANTOS, J. M. **O Processo Evolutivo das Bibliotecas da Antiguidade ao Renascimento.** Revista Brasileira de Biblioteconomia e Documentação. São Paulo, v.8, n.2, p. 175-189, 2012.

SILVA, D. F. **Eficácia dos flavonóideshesperidina e naringenina e o fenol ácido isovanílico complexados com mg (II), para o controle da bactéria xanthomonascitrissp. Citri.** Tese de doutorado - Universidade Federal de São Carlos. São Paulos, 2017.

STRLIČ, M., THOMAS, J., TRAFELA, T., CSÉFALVAYOVÁ, L., CIGIĆ, I.K., KOLAR, J., CASSAR, M. **Material degradomics: on the smell of old books.** Anal. Chem. 81, 8617–8622, 2009.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES: **Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry.** Toxicological profile for benzene. Atlanta, Georgia; 2007.

WHO - World Health Organization. **Environmental Health Criteria; 214. Human exposure assessment. International Programme on Chemical Safety**. Geneva: WHO, 2000.

CAPÍTULO 7

RESTRAINTS ANALYSIS FOR THE RENEWABLE ENERGY EXPANSION IN BRAZIL SENSITIVE BIOMES FROM THE IRP PERSPECTIVE

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 03/02/2021

Ivo Leandro Dorileo
Interdisciplinary Center of Studies on Energy Planning, UFMT
Cuiabá, Brazil
ID Lattes: 9236103902422225

Leonardo G. de Vasconcelos
ICET, Department of Chemistry, UFMT
Cuiabá, Brazil
ID Lattes: 6010413631026964

Mauro Donizeti Berni
Interdisciplinary Center of Energy Planning, NIPE, UNICAMP
Campinas, Brazil
ID Lattes: 1602054738205274

ABSTRACT: Energy planning focused on distributed supply and demand resources pursuing a Low Carbon Economy could allow a faster and more intense integration of modern renewable energy sources - RES in sensitive biomes areas. The State of Mato Grosso constitutes the Geodesic Center of South America, and is the only region in Brazil that contains three sensitive biomes in its territory: The Wetland (Pantanal Mato-grossense), the Brazil Central Plateau Savannah, and the Amazon Rainforest. RES expansion in these regions is very critical and must be guided by actions and necessary decision making that make the appropriate use of the potential of energy resources compatible, considering an efficient electricity supply to society with a reduced impact on the environment. Environmental restrictions, the renewable sources prices, the competition with other energy costs, interest rates for investments, the technical limitations of distribution networks regarding the penetration of stochastic sources, regional infrastructure and counties poorer are factors that will only be overcome with planning and effective public policies. This paper discusses these restraints and barriers to the development of new sources of renewable energy, particularly biomass from wood residues and solar photovoltaic, available in the three biomes. As a way of helping to understand the difficulties that can slow or interrupt the energy transition in these regions, proposals for solutions are evaluated through the guidelines of the IRP, which is an approach that allow the integration of strategies for production, transmission, distribution, energy use and the production, distribution and water usage in the river basins scope. In this context, the primary products from IRP include goals and/or projects economically feasible and of “low regulatory risk” of hydropower and thermoelectric plants and new RES, in addition to considering environmental policies. By identifying these factors as strategic points for the transition energy, the work signals priority mechanisms, compatible with the national guidelines, which can guide the actions to the generation and proper use of its energy resources. In this context, government and private initiatives aimed at the public interest are essential for the balanced development of a renewable energy market in these regions. This paper shows that Integrated Energy and Water

Resources Planning can be the key to these questions.

KEYWORDS: Renewable Energy, Energy Planning, Sensitive Biomes, Low Carbon Economy, Brazil Biomes.

1 I INTRODUCTION

Energy planning in the past decades has been mostly directed at just the least cost supply of the growing demand for energy and has depended heavily on resources availability and policies set up by central government. It has also shown little articulation among energy sectors and little concern with environmental and social issues. Nowadays, new, comprehensive, ways to manage these issues are sought for, requiring an integrated resources planning, which should include energy and water resources, directed to promote welfare and life quality for the citizens. There are some key elements which should be harmonized so that sustainability goals can be achieved through Integrated Resources Planning– IRP: (i) Increase in the energy and water supplies in the amounts required to meet human needs; (ii) Adoption of energy and water saving measures, so as to minimize the waste of primary resources; (ii) Recognition of the risks, in terms of public health, that are inherent to the conversion and use of energy sources and water and sewage usage; (iv) Protection of the biosphere and mitigation of local forms of pollution.

Within this perspective, the IRP approach currently proposes energy and water resources integrated management, both at a regional, or “macro”, level, involving, for instance, river basins, and at a “micro” level, concerning, for instance, industrial, or rural production enterprises. In the “macro” level, besides the traditional concern with supplying the energy and water demands, there are important roles for the electricity distributed generation, for the end-use efficiency of different technologies and for the identification, evaluation and mitigation of the environmental impacts resulting from energy and water usages.

The Central Savannah Brazil region presents high energy potential, but yet little known under the technical and economic points of view, more detailed studies are needed that will be useful for the understanding, analysis and prospection of new renewable sources and which may compete and integrate the energy system of this region and the National Interconnected System. Among the several sources, photovoltaic solar energy and biomass-based on forestry residues represent good alternatives for achieving the Low Carbon Economy goals, considering the IRP guidelines.

These regions are characterized for producing primary energy source only renewable, but, for the most part, hydraulic (37.0%). The matrix rest is constituted by the sugar cane products, with 40.0%, other sources (waste wood, rice husk, biodiesel, solar photovoltaics, biogas from agriculture and animal source), with 17.0% and firewood, with 6.0%. Particularly, the other sources, except biodiesel, not contribute, currently with more than 5% on regional

energy matrix. Ascendant in the electricity production the Savannah and Amazon Rainforest regions provided a growth in electricity consumption of 5.0% per year over the past decade, notably by the residential sector. Other secondary energy is the ethanol that represents 27% of secondary energy total production. However, the three regions remain dependent on petroleum products such as Diesel oil, among them, leads the consumption with 79.0%.

According to (ANEEL, 2018) data, electricity generation initiatives for solar source make up, today, 1269 enterprises in all sectors of the economy, totaling an installed capacity of 19.9 MW between DG and centralized plants, with tendency to significant increase. The sources from forestry residues reach a 67.0 MW installed capacity across the Amazon Rainforest, North of Mato Grosso, with nine plants currently operating.

A great advance in the regional energy matrix occurs through the countless opportunities that exist in the Savannah and Rainforest territory in terms of energy potential and that, if explored consciously and with advantageous planning; you can bring greater benefits and balance to the supply and demand. Examples of the biomass energy potential – mainly wastes from forest and agriculture activities, and the solar resource for photovoltaic and low temperature use, whose radiation is about twice the average intensity of Europe. Energy demand is characterized by increased use of renewable sources derived from biomass, cases of sugarcane bagasse, firewood and charcoal, among others. Between 2007 and 2017, the share of renewable sources increased at rates of 39.5% p.y. Regarding liquid biofuels, the region of the Savannah and close to the Wetland produce ethanol from sugarcane and corn, in addition to Biodiesel, accounting for 4.5% and 23.0%, respectively, of the national production, with significant potential for expansion.

From the IRP perspective, energy expansion, with a transition that aim for the inclusion of new renewable sources, will be possible with measures benefiting the implementation of economic projects and very low environmental costs. Many initiatives of economic-financial-environmental solutions exist and should be improved and applied with greater intensity, benefiting the scale of projects involved.

2 | MATERIALS AND METHODS

The study and analysis were performed through a literature reviews, including all relevant available data and interviews with key stakeholders (including wood products factories - SME). For understanding public strategies and policies the number of main ongoing initiatives identified was evaluated; as well as: Existing technical bottlenecks, limitations, insufficiency, and observed failures.

The restraints analysis was carried out based on: limitations, barriers and development prospects, subsidies barriers and competition with other sources and support measures for the renewable energy expansion in these regions, especially how the IRP guidelines can contribute to the sustainable expansion of these renewable energies in the long run.

In this proposal for river basins, methodological proposal by Dorileo (2009), the IRP approach, besides conducting analyses of risks and uncertainties as comprehensive as possible, also considers, in the feasibility studies of new power plants, the water resources plans of the basins in which the plants will be located, and not only the plants projects. This new type of planning expands the water resources plans, mandated in the Brazilian legislation, including energy resources in them, particularly electricity and natural gas (Dorileo, I. L.; Bajay, S. V. ; Jannuzzi, 2009). This approach is applied in this study, with analysis of barriers, restrictions and proposed solutions for implementing new renewable energy sources in sensitive environments.

3 | RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 RES Potential's Synthesis in the Three Biomes

The three biomes considered (Figure 1) have a strong hydro energy vocation that, currently, together with sugarcane products, determine a context in which the new renewable sources are not adequately known, explored, competitive and have a low market share.

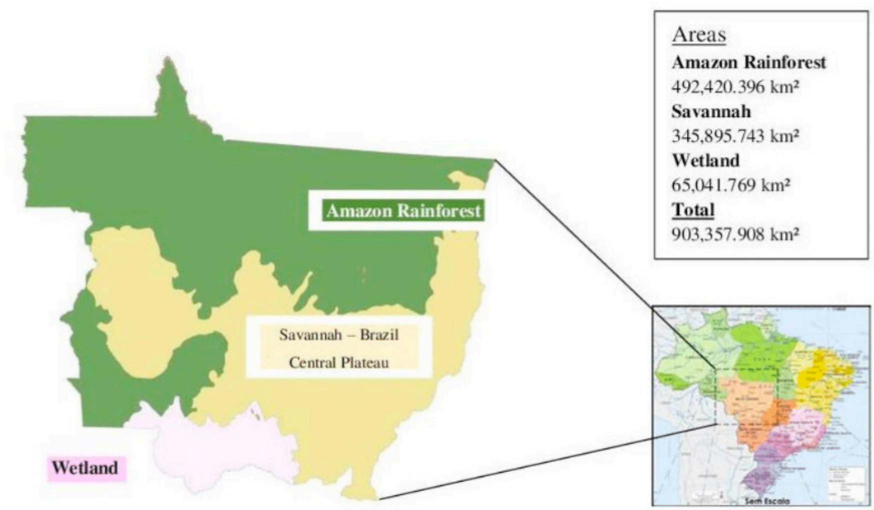


Figure 1. Three biomes partition in the Mato Grosso territory in Central Brazil, Geodesic Center of South America.

Source: Prepared using data from (Secretaria de Estado de Infraestrutura e Logística de Mato Grosso - Sinfra, 2017).

The existing energy resources are distributed in the Mato Grosso territory in the form of hydro, biomass, and solar energy. It should be considered that its production exploration

and expansion must privilege the characteristics of the sources, local interests, and regional development plans, as well as the implementation of strategies that increase decentralized sources and more environmental benefits.

In case of the energy biomass production, the wood producing regions in the Amazon Rainforest, large volumes of forest residues are deposited in the open, without final destination, for reasons of nescience, lack of incentive programs and development of best practices, both for heat or electricity production drives.

In the study of the wood residues potential to promote the energy use of woody biomass for electrical generation, the technical potential can be fully implemented given the capacity of using the available resources.

However, the implementation of this potential, from an economic point of view, or that of cost-effective, will depend, among others, on environmental factors, with management in legal and authorized areas, on overcoming the infrastructural, technical, financial, and logistical barriers. Table 1 presents a summary of the estimate of the energy potential of wood residues by biome.

Biome	Wood logs (m^3)	Woody forest waste (t)	Processing waste (t)	Electricity Generation (MWh)		Installed Capacity (MW)		
				Federal Public Forest	Private Forest	Federal Public Forest	Private Forest	Total
Amazon Rainforest	15,801,751	12,641,401	8,216,910	556,934	11,294,775	79.0	1,612	1,691
Savannah + Wetland	283,000	95,654	48,000	26,000		-		4.0

Table 1: Forestry waste potential's synthesis in legalized management areas in the three biomes.

Source: Prepared using data from (EPE, 2018a); (ONS, 2017).

The estimated photovoltaic potential (Niepe, 2019) for the three regions refers to the attainable market potential, which is the successful implementation of only part of the economic potential, taking into account only a realistic fraction of consumers. Figure 2 shows the attainable market potentials of the photovoltaic source for the three biomes, until the year 2050.

In this context, to take advantage of the energy potential, the technological options of RES that are more attractive from the environmental, economic, and social benefits standpoint should be privileged, compared with traditional supply options, especially those that exploit water resources in these three biomes. According (Filimonova, Provornaya, Komarova, Zemnukhova, & Mishenin, 2020) "economic growth is crucial in improving

production technologies and increasing the demand for the environment by the population, thereby contributing to the goals of sustainable development”.

Thereby, the RES privilege over hydro energy lies in the consideration that the latter choose the minimum supply cost, while RES integrate a wider range of options including environmental costs, distributed generation opportunities, social and technology costs “ cleaner”.

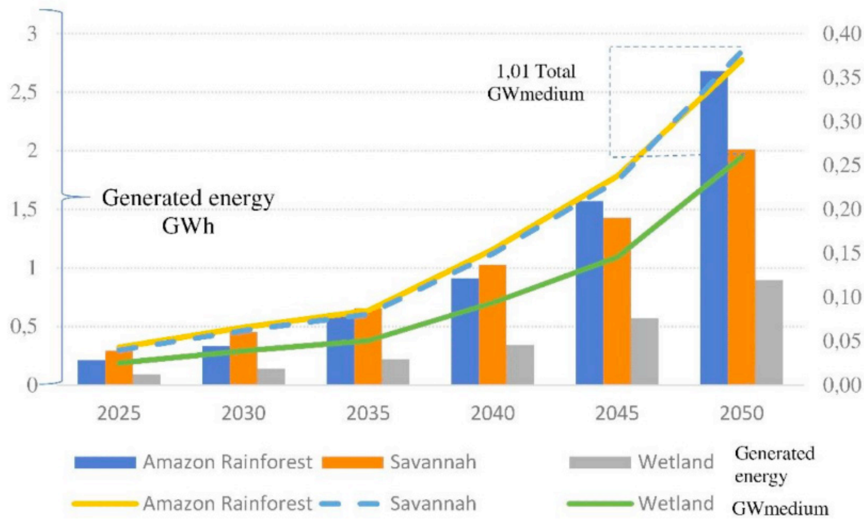


Figure 2. Achievable photovoltaic market potentials for the three biomes, by the year 2050.

Source: Prepared using data from (Niepe, 2019). Note: GWmedium in secondary axis.

3.2 RES Restraints, Barriers and Development Prospects

One of the biggest barriers to the public in the area of energy is the absence of the government in effective actions for the creation and promotion of incentive mechanisms and programs financing aimed at investments in renewable energy and energy efficiency. In this aspect, by not only financing lines, it is imperative to good quality in public intervention as responsible for determining the limits of actions that can to benefit all classes of consumers, without compromise the interests of the community or of the enterprises. Planning can formulate to support the application of public policies for this purpose.

Distinct biomes have divergent needs and different energy potentials to be explored. In this regard, energy policies must be implemented in a disparate way, taking into account these differences, promoting, in addition to competitive energy systems, social objectives, environmental protection and investments with greater sustainability. Furthermore, the role of renewable energies in sustainable development, among others, is remarkable in increasing

the economic development of the community (Razmjoo, Shirmohammadi, Davarpanah, & Pourfayaz, 2019). Some shortcomings are identified which constitute barriers and limitations to the full development of solar and renewable energy biomass-based in these regions as follows.

3.2.1 Subsidies barriers and competition with other sources

The competition, even if indirect with the hydraulic source, is a strong barrier and impact, through transaction costs – very high for RES -, on the decision to implement a photovoltaic or biomass-based generation project. The hydraulic potential exploration, with lower costs, occurs in all three regions and intensely in the Amazon Rainforest region, where the biomass is increasing its production. The competition between the hydraulic, photovoltaic and biomass sources are at different levels in relation to information and data registered in these regions, the investment and risk analyses, to the uses of areas of a possible implementation of hydropower projects, and updated potentials. It needs setting up an energy mix where every power will be developed rationally but with determination (Abada & Bouharkat, 2018).

Costs of solar and biomass sources, in most cases, are higher than those of conventional sources, whose current rules encourage them (Niepe, 2019). According to the National Electric Energy Agency (ANEEL), there are some difficulties for power generation from biomass of forest origin related to the following aspects:

I. CAPEX and Financing – higher investment cost in terms of R$/kW compared to conventional Diesel generation. With higher cost associated with the funding, the biomass generation incurs high cost of operation, although less than the Diesel generation and difficulty to prove ability to fuel supply.

II. Opportunity cost of current generators – the current generators agents can take advantage of the existing Diesel generation facilities, making it difficult to replace this source for generating to biomass of forest origin.

III. Implementation schedule – greater ease and speed in the implementation of Diesel generation in relation to generation from forest biomass.

PROINFA - Incentive Program for Alternative Sources of Electric Energy was created by the federal government through Law No. 10,438/2002 to increase the production of electricity by renewable wind sources, small hydropower plants and based on biomass. These generation projects must be carried out by agents that do not have corporate ties with electricity generation, transmission or distribution companies.

The difficulty to get financing on the part of government agencies, such as the National Bank for Economic and Social Development (BNDES), leads the private initiative to decide to invest for its own account in the implementation of production plants for self-consumption and sale of surplus energy to the public grid. However, the remuneration offered by the federal government program PROINFA serves as one of the factors to the

discourage entrepreneurship.

A barrier to investments that can be made in the installation of generation plants is the amortization period that is usually long. Another obstacle is the tariffs that do not reflect marginal costs and energy subsidies have values set by government agencies. These constraints persist with the lack of a regulatory framework that will allow to equate the problem of high generation costs, high taxes (sic), and the forms of financing offered (Soccol, Francisco Junior; Pereira, Adan Lucio; Celeste, Wanderley Cardoso; Coura, Daniel J. Custódio; Chaves, 2016).

Public acceptance - associated with the lack of knowledge and culture of unconventional sources (or new renewable sources) - constitutes another difficulty for the promotion of RES. There is a strong public power limitation on the use of diffusion mechanisms and incentives to these sources. According to research conducted by Market Analysis (Brazil, 2013); (Soccol, Francisco Junior; Pereira, Adan Lucio; Celeste, Wanderley Cardoso; Coura, Daniel J. Custódio; Chaves, 2016) to assess the Brazilian consumer perceptions in relation to the distributed microgeneration "(…) 71% of respondents claim to know little or nothing about the proposal of regulated microgeneration (...), indicating a great ignorance of the population". According to Soccol et. al (2016) the characteristic of those who know (28%) follows the pattern of upper class, high schooling and older.

3.2.2 Technical infrastructure and logistic barriers

Electricity grids expansion in forestry and wetland areas and its connection to power plants may present technical difficulties with electrical parameters and management. In case of photovoltaic plants distributed installation, there could be greater instability in the grid, with a view to the issue of sources intermittency, besides generating a high degree of complexity in procedures and execution of maintenance, safety measures and system planning.

Regions with availability of biomass feedstock are often far from the energy producing plants and/or these present difficulties to connect to grids of transmission or distribution. Many regions of the Legal Amazon Rainforest present very precarious road grid, preventing or hindering the adequate transportation of biomass to plants.

3.2.3 Regarding the transport capacity restrictions of woody biomass

The woody biomass production costs consist of harvesting and transportation costs. It is known that transport costs are not spatially explicit, but are shaped using cost functions constant elasticity transport at regional level which they approach the short-term availability of woody biomass in each region (Lauri, 2014).

Under these conditions, the volume variation in time changes the average costs of transport, which, in the long term, become more important. Thus, for Wetland and Amazon

Rainforest, where access and movement are still obstacles, the woody biomass supply less short-term variable becomes viable with the construction of forest roads destined for the transport of waste, according to studies of (Dykstra, D. R.; Binkley, 1987).

3.2.4 Barriers of technical training

Lack of technical training courses and programs of specific human resources directed to projects of photovoltaic and biomass sources, increasing the capacity to develop and accumulate "know-how".

The diffusion of renewable sources raises the concern about the service quality offered in the entire supply chain of equipment and installation, and requires, necessarily, qualified technicians for the execution of tasks. The qualification minimizes human errors, reduces deadlines and rework in projects, installations and commissioning and decreases costs.

There is a shortage of skilled labor in Amazon Rainforest region and the issue makes it critical when it comes to installation, operation and maintenance within this region. The adaptation dilemma, integration with the location and the costs of recruitment, selection and hiring of employees are greater the more distant are the sources.

The permanent presence of technicians trained on regions to deploy, install, operate and perform maintenance of RES offer more reliability to the consumer, reducing operation and maintenance costs.

3.3 Absence of Local Technical Energy Resources Analysis

There are no local government agencies prepared to monitor and guide the regional energy planning. The performance of public committees and organs must accomplish these tasks, even if there are national MME guidelines through Energy Research Company - EPE. The characterization of resources and RES implementation in each of the three biomes have been made, mostly by the private sector, taking into account the geographical scope of interest. The attributes of supply resource analysis shall be conducted by the public entity when it comes to balance supply and demand of electricity. Each biome offers an insight of the resource differently, considering all the attributes (technical, environmental, geographic, socioeconomic, political, infrastructure), as there are different perspectives of its application and its use. If it is not like that, there are possibilities for inadequate allocation of resources, inappropriate technologies investment, high costs of externalities and generation, risk maximization, including project feasibility before authorities environmental, absence or low consumer participation.

3.4 The Lack of Regional Energy Planning

From the point of view of regional energy planning, and the balanced and homogeneous development among different biomes, feature selection of offer should give priority to local characteristics. Existing renewables attributes and demand scenarios should

consider, in addition to socioeconomic factors, usage habits, environmental preservation, social costs, full costs, energy efficiency and resource conservation.

The lack of knowledge about the adequacy of an energy resource to meet the needs of a region or a group of consumers is the lack result of precise evaluation of the repressed demands of each region. This evaluation should be carried out, as far as possible, at the level of end- use, thus avoiding waste and costly and unnecessary costs in the implantation of plants and networks. This is especially important in isolated regions of Wetland and Amazon Rainforest, away from the transmission and/or distribution, or with small networks or have a power shortage.

There is no concentration of efforts, so far, to implement an energy supply and demand that increases the participation, in the medium and long term, solar and biomass supply in the regions. There is a need to work with related plans to offer about the demand structure; to know in detail the consumer market characteristics (technologies, consumer habits, etc.) as the electrical system characteristics in operation and its prospects for expansion (Jannuzzi, G.M.; Swisher, 1997) in line with the plans of regional development. The RES expansion, properly implemented, responds to a strategy of increasing capacity on the demand growth that considers energy efficiency, decentralized sources and more environmental benefits (Jannuzzi, 2000).

Lack of development plans RES combined with water resources and environmental plans, considerably reducing conflicts and impacts. This means that it must focus on technological options of RES more attractive from an environmental point of view, economic, social benefits, compared with traditional offer options, especially those which exploit water resources in these three sensitive biomes. In this way, the privilege of RES on hydraulic sources in consideration of which the latter use for minimal cost of offer, while the RES is part of a wider range of options including environmental costs, social costs and “cleaner” technology. The difficulty lies in the lack of regional energy planning and regulation of incentives to drive the market towards the renewable energy technologies more efficient and less polluting.

The current model of electric power auctions in Brazil presents process improvements to meet the term demand and future market, but not sufficient to establish the importance of feasible timelines that create conditions of competition for the renewable sources. This includes a schedule compatible with the volume of services and works required for the implementation and operation of enterprises: rights, licenses, authorizations, projects, studies, drawings, plants and documents, books and tax registrations, in addition to material assets, land, logistics studies, equipment, civil buildings and other facilities, which constitute a substantial part of the collection necessary and/or appropriate to the enterprise deployment (EPE, 2018b).

3.5 Difficulties in Obtaining Data on Energy Resources

One of the factors that contributes to low insertion of renewable sources, notably biomass -based on forestry residues, is related to the absence of potential data, offer of supplies and studies relating to socio-economic and environmental impacts and concerning interference with anthropic activities, and a good energy planning regionalized. In this area, there are no answers from the Government as to whether the spatial concentration of economic activity or resource use is sustainable because of local differences, resources existence, symmetries, of interactions between economies, the transport, mobility, environment treatment, exploitation and consumption of resources, policies etc.(Dorileo, 2009).

3.6 Cost Implications of Energy Sources in These Areas

For photovoltaic systems, there are still no business models, from electricity companies or leasing companies, in which companies renting equipment or offer financing with reduced rates for those who do not have economic conditions of afford the expensive costs of installation and project corresponding to the high initial investments. Added to this limitation is the fact that the consumer bears all the costs of connection to the electricity grid.

For the photovoltaic source, the current subsidy system is perverse: smaller consumers with lower incomes tend to subsidize larger consumers. Given the cost of installing solar panels, those with higher purchasing power can install the solar plate on the roof and generate their own energy. Those who do not have the purchasing capacity to buy these panels continue to buy power from the distributor and pay the subsidies included in the tariff. The current arrangement is unsustainable (Brazil, 2017).

- Sales of surplus power from photovoltaic sources (intermittent) may involve regulatory risks if there are government incentives. While there are some tools to manage surplus production (for example, inverters, storage or consumption management), this usually involves a degree of demand (commercial) risk, as this renewable energy source (solar) remains variable.

The spread of distributed generation incurs increased operating costs and the need for new investments in electrical systems, due to the complexity introduced – to the system dynamic equilibrium, pre-established levels quality maintenance (voltage and frequency) and reliability of supply, which will lead to a reduction of revenue. In order to mitigate the complexities of planning and electrical system operation in these areas, also due to the significant increase in connections to the network with distributed generation units, it is necessary to define public policies that favor obtaining financing and make the current regulation flexibly, in order to offer consistency the electricity companies activities in the new scenario (Brazil, 2017).

The electricity connection and charging system for producer-consumers is being reformed in Brazil.

The lack of clear policies in this area can cause problems due to the increase in DG facilities. The distributors' capacity factor can be reduced, if no economic policy is suggested, with a possible increase in the average price of electric energy supply, compensating for deficits in the generators, transmitters, and distributors accounts, affected by the increase in the number of micro generations.

In addition, the volatility of electricity generation from photovoltaic plants causes uncertainty in prices and adds new risks to the energy market, although it reduces cost due to low marginal costs of operation these sources (CPFL, 2015).

3.7 Standards and Labeling

The lack of performance establishment standards and labeling is determinant for the non-penetration of efficient equipment and services in the market. This prevents a more assertive decision-maker of investors who make the investment in a particular technology when the international market already has a high penetration curve.

In isolated regions, where the exploitation of wood, typically the population biggest part has modest life and can't afford the real costs of energy tariff produced by alternative sources, yet. Possibly these sources would receive or might require government subsidies to reverse this situation, increasing the values transacted in the electric sector in terms of tariff charges.

3.8 Support Measures for the Renewable Energy Expansion from the Integrated Resources Planning by River Basins Perspective

One of the ways to ensure the generation, transmission and distribution of energy expansion, articulate with the energy policies of various aspects, including energy efficiency, with the sector policies of development and environment, water resources and the system of regulation and social control through the implementation of a model of Integrated Resources Planning - IRP by river basins (Dorileo, 2009).

In this proposal for river basins, the IRP approach, besides conducting analyses of risks and uncertainties as comprehensive as possible, also considers, in the feasibility studies of new power plants, the water resources plans of the basins in which the plants will be located, and not only the plants projects. This new type of planning expands the water resources plans, mandatory in the Brazilian law, including energy resources in them, particularly electricity and natural gas (Dorileo, I. L.; Bajay, S. V. ; Jannuzzi, 2009). This Plan, when implemented, shall allow the analysis of the interferences in the usage of resources throughout time, shall determine the extension that the demand may reach in sustainable terms, and establish clear and consistent directions referring to the management of integrated resources involved in the energy and water supply in a river basin region.

From the perspectives of all stakeholders, IRP allows consumers, governments, institutions of production and commercialization of energy and water to define stable and coherent planning of the objectives, besides financing agents, industries associations,

commercial agents, agriculturist and cattle breeders, non-governmental organizations, associations and unions related to energy and water production and commercialization, entities and organizations that produce and/or render services to concessionaries and/or independent producers and pastoral entities. The model is sustained on the collective vision.

The federal Government has formulated energy policies in Brazil on a centralized basis, while the policies of water resources and the environment are being practiced in a decentralized way. This model has led to a series of problems and conflicts between these areas, notably in relation to large enterprises of hydropower plants. The IRP can respond to key issues of infrastructure through the search of the balance between the environment, the economic interests and the populations involved.

In a regional development scenario in which aims to integrate the Government has implemented social programs focused to structural policies, mainly in rural areas. In energy infrastructure works, the indicative planning cannot be limited to megaprojects, but must contemplate the small enterprises, taking into account the local needs of necessary infrastructure to energy production system, giving opportunity, particularly for small and medium-sized enterprises.

Thus, with the IRP guidelines, the means to guarantee the adequate RES development in the three regions incorporate measures that must take into account the intra-regional disparity and the sensitivity of the three biomes that make up the territory of Brazil Central territory according to the model of (Figure. 3).

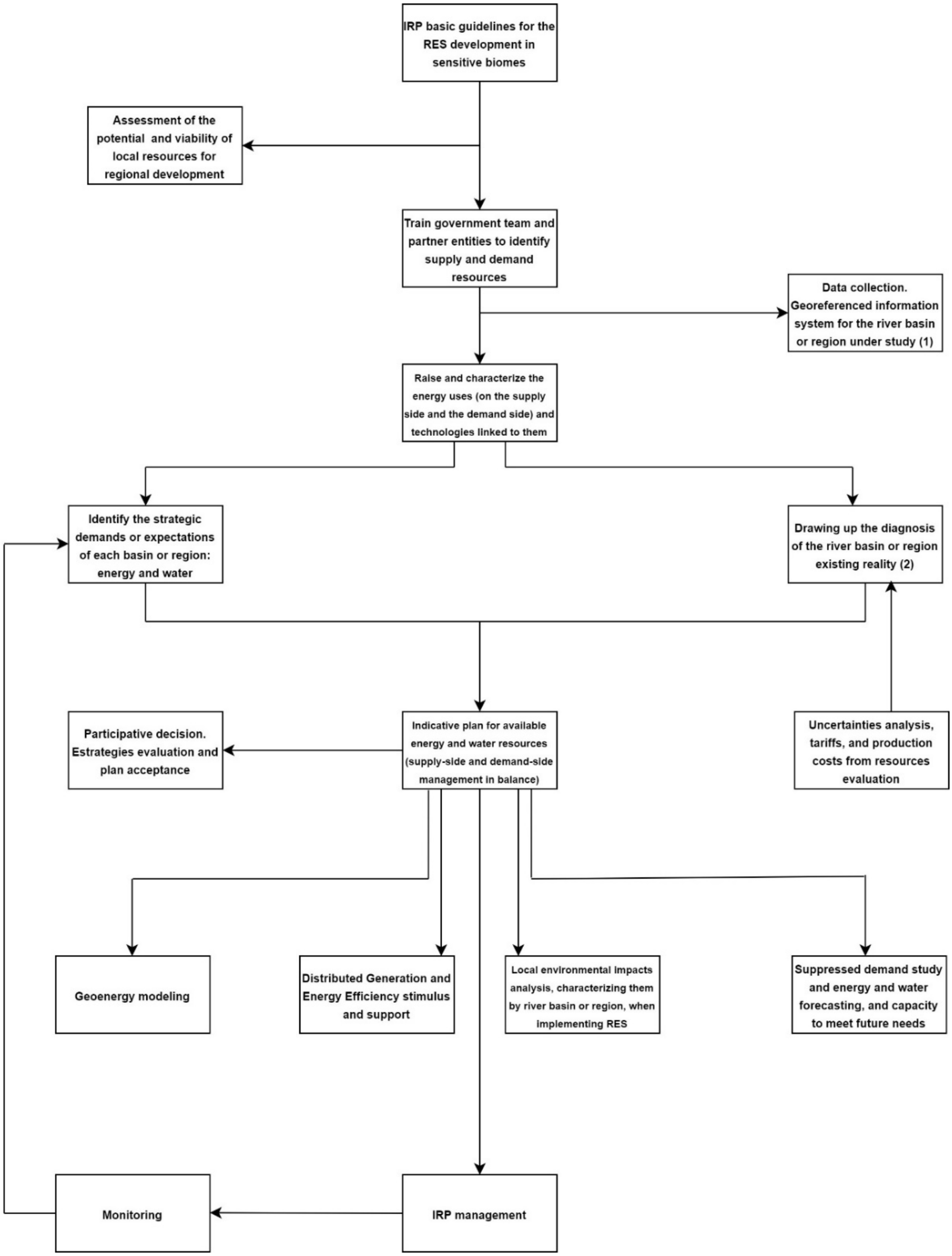


Figure 3. IRP flowchart model for RES development in sensitive biomes.

(1) Comprising economic, social, energy and non-energy, geographic, population, agricultural, environmental, water resources data, complementing the energy and water understanding of the region under analysis.

(2) To describe and clarifying the physical environment, the socio-economic aspects and the energy and water demand behavior and their evolution in time.

From the IRP perspective, public interventions are necessary for the viability and adoption of modern energy renewable sources and adequate use of potentials, Table 2.

On the supply side	On the demand side
i. Creation of funds to finance projects with biomass. The funds would be used to build new small and medium-sized plants and purchase machinery. ii. Priority funds, according to demand, for SMEs that produce forestry residues with difficulties to obtain financing due to lack of guarantee should be prioritized in specific programs for projects of independent production of electricity. iii. Promotion of a mandatory mechanism for the use of forestry residues as "greening" policy part of the energy matrix and the regional economy and as a reaction to the high carbon intensity in the three areas energy consumption mirrored in the demand for oil products. It is hoped, therefore, to reduce electricity costs in distant regions, due to the significant decrease of imported Diesel oil. iv. Encouraging the creation of small cooperatives of small producers of the wood chain, with the support of municipal governments, to join small and medium-low-cost projects with known and dominated technologies, establishing standard plants for the different regions, especially in those with low charge density. v. Establishment of partnership programs, with governmental promotion of research and development, among universities, the agriculture-forestry sector, energy companies, component producers, municipal governments, etc.), bringing together knowledge and skills that can identify the appropriate technologies and the its economic potential aiming at scale gains in the insertion of renewable sources. vi. There is a need for incentive programs that improve the sector performance in terms of technological innovation, that is, public policies that translate into investment in technology to reduce the cost of production, with the drop-in price per kWh, to make compared to the economies of competing sources scale, thus allowing a greater price competitiveness in the auctions of alternative energies. vii. Promotion of programs with teaching and training for human resources and the development of technologies and national industries essential to the operational continuity of the systems to be implemented.	i. To expand the energy base with new renewable sources, energy auctions must be structured so that there are no privileges between sources and offer prices that are commensurate with the costs of each technology. Projects that guarantee greater process efficiency in the generation of electric energy, using renewable energy, could be a way to reduce the cost per unit produced and thus guarantee the electricity supply. ii. The net-metering model established by ANEEL Resolution n° 482/2012 is the main policy to encourage the generation of distributed generation in the country. At the moment of insertion of the distributed generation in the energy matrix, the need to maintain the compensation incentive is also recognized for the share of the tariff corresponding to the costs of using the networks; in this situation the adoption of a more efficient system in which the compensation for the energy injected into the network occurred only in the portion of the tariff corresponding to the energy consumed, passing the consumers with micro or mini generation to bear the portion of the tariff corresponding to the use of the wire, would make investment in photovoltaic energy less attractive. With the gradual evolution of these sources, new policies on the remuneration of networks used by micro and mini generators and cross subsidies produced on consumers who did not invest in RES in the same concession area are required. iii. There is a need to review the charges taxes levied on electricity tariffs. iv. Official banks should create credit lines with more favorable financing conditions for the purchase of photovoltaic systems.

Table 2

Evaluation in the "On the supply side" and "On the demand side"

To achieve measures that favor the greater diffusion and insertion on RES in the three regions the intervention still includes:

i. Close cooperation between production and distribution energy electricity companies and the Government for the development of regulation and standards that make compatible the different technologies that use energy.

ii. Coordinated action of environmental partners, notably in the area of environmental licensing, energy, water resources and industry for joint technology initiatives, research and demonstration projects related to innovative technologies and their applications.

In addition to bringing together, in a permanent network, the city chambers belonging to each region or basin and the corresponding basin committee for conducting and maintaining programs at the local level, supporting and encouraging compliance with higher efficiency standards, voluntary initiatives, and full life-cycle monitoring of the incentive programs for renewable sources.

The natural effect is that this strategy allows the elaboration of an indicative planning by clusters of counties belonging to that geographic region, since the demand for goods and services by the citizen occurs at local levels, valuing the decentralized shape. It also provides for the overcoming of difficulties and insurmountable barriers of small and medium counties to achieve socioeconomic development, associating with larger ones, so that the sum of efforts and resources allows the complete organization of an institution to exercise of integrated planning activities with autonomy. The development of solar sources and biomass-based on forestry residues can be feasible, in each region, by economy sector, establishing realistic short-term goals and coordinated implementation strategies in regional level, by public and private efforts.

4 I CONCLUSION

In this paper, we accomplished a technical analysis of the restraints imposed on the modern renewable sources expansion, specifically, solar photovoltaic and based-biomass (from forestry residues) for three sensitive biomes existing in the Brazil Central Region, in the state of Mato Grosso, seeking to subsidize programs and public policies in this area associated with regional development measures.

Following a national trend, these three areas present a large attainable market potential for renewable energy sources and is increasing its supply of these sources, notably the photovoltaic, but still faces difficulties related to the costs of systems, financing and rates of interest and competitive prices with other sources, in addition to several technical bottlenecks in the electricity grids of their counties.

According to the analysis, the IRP guidelines can guarantee the adequate RES development in the three biomes incorporate measures that must take into account the intra-regional disparity and the sensitivity of the three regions. An important effect of the integrated resources planning for river basins is the institutional arrangement resulting

from the integration that may include in its design as the union of initiatives from several government levels which carry out or plan projects and programs for energy and water in the basin; and the integration of governmental goals with municipal policies and investments, creating compatibility requirements and co-relation bonds between them. All counties participate in energy integrated planning with water resources. This is particularly important in sensitive regions such as the Amazon Rainforest, in Mato Grosso northern portion, which is experiencing an increase in population, agricultural and industrial activities.

In order to accomplish this photovoltaic and based-biomass potential and implement them with, sustainability, an integrated resources planning is imperative, which, simultaneously with environmental planning, water resources and regional development plans, ensures the adapting of the development of renewable sources, considering the differences between biomes.

In these circumstances, what has been dealt with in this paper makes it clear that there is plenty of room for effective policies to increase the attractiveness of investments in this area – this is especially true for forest-based biomass-, and provide the necessary support for the integration of variable renewable energies into the electrical system.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express sincere thanks to the UNEP – United Nations Environment Programme, and State of Mato Grosso Government by financial support for basic research in the framework of research project “Evaluation of the technical and economic potential of generation and use of renewable energies in Mato Grosso” under the program “Partnership for Action on Green Economy”. Also, to the Federal University of Mato Grosso and Uniselva Foundation, for making its structures available.

REFERENCES

Abada, Z., & Bouharkat, M. (2018). Study of management strategy of energy resources in Algeria. *Energy Reports*, *4*(2018), 1–7. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2017.09.004

ANEEL. (2018). Distributed generation. Retrieved January 12, 2018, from http://www2.aneel.gov.br/scg/gd/gd_estadual_detalhe.asp?uf=MT.

Brazil. (2017). Solar energy in Brazil: situation and perspectives. Federal District, Brasília: Chamber of Deputies, Legislative Consulting.

Brazil, G. (2013). *Greenpeace Brazil report.*

CPFL. (2015). *R & D project “Panorama and comparative analysis of the electric energy tariff in Brazil with tariffs practiced in selected countries, considering the influence of the current institutional model”. Report V - Formation of costs and prices of elect*. São Paulo, SP, Brazil. Retrieved from https://www.cpfl.com.br/energias- sustainable/innovation/projects/Documents/PB3002 / training-of-costs-and-prices-of-generation-and-transmission.pdf%3E

Dorileo, I. L.; Bajay, S. V. ; Jannuzzi, G. de M. (2009). Integrated Resources Planning in River Basins: A Case-Study of the Cuiaba River Basin in Brazil. In *Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* (p. 13). Dubrovnik, Croacy.

Dorileo, I. L. (2009). *Planejamento integrado de recursos energéticos e hídricos em bacias hidrográficas: proposta metodológica e aplicação à bacia do Rio Cuiabá-MT.* Campinas, SP: UNICAMP.

Dykstra, D. R.; Binkley, C. S. (1987). The global forest sector: an analytical perspective. Luxemburg, Austria: International Institute for Applied Systems Analysis.

EPE. (2018a). Technical note EPE 17/18: Energy potential of forestry residues from sustainable management and residues from the industrialization of wood. Rio de Janeiro, RJ, Brazil: Energy Research Company, Ministry of Mines and Energy.

EPE. (2018b). Technical note EPE 17/18: Energy potential of forestry residues from sustainable management and residues from the industrialization of wood.

Filimonova, I. V, Provornaya, I. V, Komarova, A. V, Zemnukhova, E. A., & Mishenin, M. V. (2020). ScienceDirect Influence of economic factors on the environment in countries with different levels of development. *Energy Reports*, *6*, 27–31. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.08.013

Jannuzzi, G.M.; Swisher, J. N. . P. (1997). *Integrated planning of energy resources. Environment, energy conservation and renewable sources*. (Autores Associados, Ed.) (1º. ed.). Campinas, São Paulo.

Jannuzzi, G. D. M. (2000). *Public policies for energy efficiency and renewable energy in the new market context.* (Autores Associados, Ed.) (1º. ed.). Campinas, São Paulo.

Lauri, P. et al. (2014). Woody biomass energy potential in 2050. *Energy Policy*, *66*, 19–31.

Niepe. (2019). *Avaliação dos potenciais técnico e econômico de geração e uso de energias renováveis em Mato Grosso.* Cuiabá, Mato Grosso, Brazil.

ONS. (2017). Annual plan of operation of the isolated systems for 2018 (PEN SISOL 2018). Rio de Janeiro, RJ, Brazil: National Operator of the Electrical System.

Razmjoo, A., Shirmohammadi, R., Davarpanah, A., & Pourfayaz, F. (2019). Stand-alone hybrid energy systems for remote area power generation. *Energy Reports*, *5*, 231–241. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.01.010

Secretaria de Estado de Infraestrutura e Logística de Mato Grosso - Sinfra. (2017). *Bioma Mato-grossense*. Cuiabá, Mato Grosso, Brazil.

Soccol, Francisco Junior; Pereira, Adan Lucio; Celeste, Wanderley Cardoso; Coura, Daniel J. Custódio; Chaves, G. de L. D. (2016). Challenges for implementation of distributed energy generation in Brazil: An integrative literature review. *Brazilian Journal of Production Engineering*, *2*(3), 31–43. Retrieved from http://periodicos.ufes.br/BJPE

CAPÍTULO 8

REAPROVEITAMENTO SUSTENTÁVEL DO POLIESTIRENO

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 15/01/2021

Miriam Lucia Chiquetto Machado
Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/6055131505316210

Lucas Barreto Santos
Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM)
São Paulo - SP
http://lattes.cnpq.br/7787482371333016

Nilson Casimiro Pereira
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Tecnologia de Radiações (CETER)
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0007203552115915

RESUMO: O Poliestireno é um polímero amplamente utilizado em diversas aplicações e comercialmente vendido em três formas ou tipos: Cristal ou Standard, Poliestireno Expandido (EPS, conhecido comercialmente como Isopor®) e Poliestireno de Alto Impacto (HIPS). Uma das soluções para minimizar o impacto causado por este polímero ao meio ambiente é a reciclagem, cujos métodos são conhecidos. No entanto, sua reciclagem é relativamente pouco explorada quando se trata de Poliestireno Expandido e seu acúmulo representa significativo impacto ambiental. Como solução para uma reciclagem viável e útil, foi proposto o desenvolvimento de uma tinta que utiliza resíduos de EPS, como base polimérica, solubilizado em acetato de etila para aplicação em artefatos de madeira. Buscou-se, através de ensaios preliminares, a composição mais adequada à dispersão de pigmentos, variando a concentração do solvente em relação à massa do EPS na mistura. Foram realizados testes com a tinta produzida a partir de EPS reciclado, de acordo com normas específicas, tais como avaliação de viscosidade, elasticidade, aderência ao substrato, teor de compostos não voláteis e massa específica. Os ensaios também foram realizados com tinta comercial adquirida no mercado, para comparação dos resultados obtidos. Os resultados obtidos mostraram que é possível a obtenção de uma tinta para aplicação em madeira, empregando-se como matéria-prima o EPS reciclado dissolvido em acetato de etila, com adição de pigmentos viabilizando, desta forma, importante proposta de reciclagem do EPS que, além de contribuir com a preservação do meio ambiente, agrega valor econômico ao EPS usado e descartado, colaborando com a sustentabilidade do planeta.

PALAVRAS-CHAVE: Reciclagem. Poliestireno Expandido. Tinta.

SUSTAINABLE REUSE OF POLYSTYRENE

ABSTRACT: Polystyrene is a polymer widely used in various applications and commercially sold in three forms or types: Crystal or Standard, Expanded Polystyrene (EPS, known commercially as Isopor®) and High Impact Polystyrene (HIPS). One of the solutions to minimize the impact caused by this polymer to the environment is recycling, whose methods

are known. However, its recycling is relatively little explored when it comes to Expanded Polystyrene and its accumulation represents significant environmental impact. As a solution for a viable and useful recycling, it was proposed the development of an ink that uses EPS residues as a polymeric base solubilized in ethyl acetate for application in wood artifacts. Through preliminary tests, we sought the composition most appropriate to pigment dispersion, varying the concentration of the solvent in relation to the EPS mass in the mixture. Tests were performed with the ink produced from recycled EPS, according to specific standards, such as viscosity, elasticity, adhesion to the substrate, nonvolatile compound content and specific mass. The tests were also carried out with commercial ink acquired in the market, to compare the results obtained. The results showed that it is possible to obtain an ink for application in wood, using as raw material the recycled EPS, dissolved in ethyl acetate, with the addition of pigments, thus enabling an important proposal for recycling the EPS, which, in addition to contributing to the preservation of the environment, adds economic value to the EPS used and discarded, collaborating with the sustainability of the planet.
KEYWORDS: Recycling. Expanded Polystyrene. Ink.

1 I INTRODUÇÃO

A gestão de resíduos sólidos tem se tornando um assunto cada vez mais complexo ao redor do mundo, ao longo da última década, chamando a atenção de todos os segmentos envolvidos no assunto (ABRELPE, 2020).

No Brasil, em 2010 foi sancionada a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Segundo dados da Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE, 2020), entre 2010 e 2019, a geração de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), no Brasil, registrou considerável incremento, passando de 67 milhões para 79 milhões de tonelada por ano, enquanto a geração *per capita* aumentou de 348 kg/ano para 379 kg/ano. A quantidade de resíduos coletados cresceu em todas as regiões do país passando, nessa década, de cerca de 59 milhões de toneladas/ano, em 2010, para 72,7 milhões de toneladas/ano, em 2019. Nesse período, a cobertura de coleta passou de 88% para 92%. Ainda segundo dados da ABRELPE (2020) a maior parte dos RSU coletados segue para disposição em aterros sanitários, sendo registrado um aumento de 10 milhões de toneladas em uma década, passando de 33 milhões de toneladas/ano para 43 milhões de toneladas/ano. Por outro lado, a quantidade de resíduos que segue para unidades inadequadas (lixões e aterros controlados) também cresceu, passando de 25 milhões de toneladas/ano para pouco mais 29 milhões de toneladas/ano.

O poliestireno expandido surgiu em 1949, na Alemanha, por meio de experimentos realizados pelos químicos Fritz Stasny e Karl Buchholz. No Brasil, o material chegou por volta dos anos 60, onde foi posteriormente registrado como EPS Isopor®, pela multinacional, também de origem alemã, Knauf. Esse material é composto de 2% de matéria-prima a base de petróleo, o poliestireno, e 98% de ar. O poliestireno passa por um processo de expansão, exposto a vapor e altas temperaturas, no qual as pérolas de EPS crescem, de

forma separada, conforme o tamanho determinado pelo fabricante. No Brasil, a produção de EPS Isopor® chega a 100.000 toneladas por ano. O material pode ser fabricado em diversos formatos, tamanhos, padrões e densidades (MUNDO ISOPOR, 2018).

De acordo com o Relatório de Sustentabilidade de 2017/2018 da Empresa Termotécnica, brasileira, fundada em 1961, o EPS é 100% reciclável, com baixo consumo de água e energia. No Brasil, 34,5% do EPS pós-consumo são reciclados, sendo que 1/3 desse volume é feito por essa empresa, através da prática da economia circular em todas as etapas do processo produtivo. Em 11 anos, foram recicladas cerca de 40 mil toneladas de EPS.

O EPS possui ampla aplicação em diversas áreas do comércio. Seu baixo peso facilita o transporte e armazenamento de objetos, especialmente alimentos, e devido à sua resistência mecânica e à compressão é utilizado na proteção de equipamentos em geral. A sua principal dificuldade de reciclagem está relacionada à viabilidade econômica, visto que ocupa um espaço muito grande o que reduz seu preço de venda. Dentre a porcentagem reciclada, pode-se destacar a geração de energia e a fabricação de concreto leve como métodos de reutilização do EPS (PENSAMENTO VERDE, 2013). Todavia, a pesquisa de métodos ainda mais viáveis e eficazes se faz necessária.

Antigamente, as tintas desenvolvidas utilizavam resinas naturais de origem animal ou vegetal. Entretanto, atualmente, com poucas exceções, essas resinas são obtidas pelas indústrias químicas, através da polimerização de determinados monômeros, constituindo uma estrutura macromolecular de determinado polímero.

A resina é a parte não-volátil da tinta, à qual as partículas dos pigmentos aderem, formando uma película íntegra. A formação dessa película de tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico. Outros componentes, como solventes, pigmentos e aditivos têm influência no sentido de retardar, acelerar e até inibir essas reações. A resina é o componente mais importante da tinta e é por meio das características das resinas que se classificam as tintas, sendo as mais usuais as vinílicas, acrílicas, alquídicas, poliuretânicas, epóxi, poliéster e nitrocelulose. Um dos principais parâmetros para uma boa especificação da tinta é a escolha da resina empregada (ANGHINETTI, 2012).

O objetivo deste trabalho foi a obtenção de uma tinta a partir da solubilização de resíduos de isopor, buscando-se a elaboração de um produto de alto valor agregado, sendo uma tinta para aplicação em madeira. Procurou-se produzir uma tinta de boa qualidade a partir da formulação adequada da resina veículo, obtendo-se um produto de caráter econômico e sustentável uma vez que foram usados resíduos de EPS descartados. O desenvolvimento de produtos desse tipo viabiliza o descarte correto do EPS e a preservação do meio ambiente.

2 | METODOLOGIA

2.1 Materiais utilizados

Neste trabalho foi utilizado isopor descartado pós-uso, em boas condições, ou seja, sem sinais de deterioração.

O Acetato de etila é uma substância pura conhecida como um solvente da família dos ésteres, sendo um líquido aquoso sem coloração com agradável odor de fruta, inflamável e obtido pela reação do ácido acético com o etanol. Possui um Ponto de Ebulição de 77 ºC, Ponto de Fulgor – 4ºC e Temperatura de Auto-ignição 426 ºC; Fórmula Química: $CH_3COOC_2H_5$; Massa Molar: 88,105 g/mol e densidade 902 kg/m³. O acetato de etila encontra, devido ao seu alto poder de solvência e demais propriedades, ampla aplicação nas indústrias de tintas, venizes, esmaltes, lacas e thinners, tintas para impressão, adesivos, colas e removedores, filmes fotográficos, entre outras (QUIMIDROL, 2013; PETROBRÁS, 2018). Neste trabalho foi utilizado acetato de etila de marca comercial NEON 99,5% P.A.

A característica funcional dos corantes é o fornecimento de cor ao sistema. São materiais orgânicos sintéticos, obtidos por meio de sínteses químicas, partindo-se do petróleo ou carvão. Quando se trata de coloração de materiais submetidos ou processados a temperaturas muito altas, como é o caso de cerâmicas e vidros, devem ser utilizados os pigmentos inorgânicos. (FAZENDA, 2005).

Neste trabalho foram utilizados pigmentos orgânicos e pigmentos de cádmio, ambos de colorações vermelha e amarela. Foi utilizado também o dióxido de titânio, TiO_2, pigmento responsável por dar cobertura, resistência a intempéries e brilho, além de conferir alvura à tinta, sendo o único corante das tintas brancas. Os Pigmentos em pó e o TiO_2 em pó utilizados neste trabalho foram doados pela empresa Multicel Pigmentos.

A fim de se avaliar as propriedades da tinta obtida a partir de isopor descartado, os parâmetros analisados foram comparados com os mesmos parâmetros de uma tinta comercial. A tinta comercial foi escolhida de acordo com os seguintes fatores: aplicação exclusiva para madeiras e metais, e com TiO_2 em sua composição, sendo escolhida a tinta Metalatex Esmalte Sintético Sherwin Williams®, de cor branca.

2.2 Preparação da tinta

A superfície do isopor descartado que possuía quantidade excessiva de contaminantes ou sujeira foi removida e, a seguir, o material foi quebrado em pequenos pedaços manualmente a fim de se aumentar a área superficial, e facilitar a eficácia da limpeza por jato de água. Após a lavagem, o material foi secado a temperatura ambiente, estando pronto para a dissolução no solvente acetato de etila.

Para a obtenção da resina foram realizados testes preliminares de misturas compostas de 20 g de EPS e diferentes volumes de Acetato de Etila. Após a dissolução do EPS foi realizado o peneiramento da resina afim de separar o sólido sobrenadante

de resíduos de material não dissolvido, presentes em quantidade muito pequena. Em seguida, a solução foi deixada sob agitação magnética de 1300 rpm durante 30 minutos a temperatura ambiente, a fim de homogeneizar a solução. Nessa etapa, parte do solvente evaporou, devido à sua volatilidade, contribuindo para melhorar o desempenho da resina como filmogênica. O aparelho usado para agitação e mistura foi o agitador magnético Quimis – Q261.

Como resultado da dissolução do EPS em diferentes volumes de acetato de etila foram obtidas soluções com diferentes viscosidades e turbidez. A melhor resina encontrada para formulação de uma tinta foi a mistura composta de 20 g de EPS e 120 ml de Acetato de Etila, sendo obtida uma resina com propriedades reológicas e poder de cobertura similares à da tinta comercial.

Foi adicionado dióxido de titânio, TiO_2, na solução, pigmento responsável por dar cobertura, resistência a intempéries e brilho, além de dar alvura à tinta, sendo o corante exclusivo das tintas brancas. O pigmento foi adicionado à resina ainda sob agitação magnética em 1300 rpm. Foram realizados testes de adição de TiO_2 à mistura durante a fase de agitação para obtenção de tinta de cor branca, obtendo-se o melhor resultado com a adição de massa de 10 g de TiO_2 à mistura.

Após a adição do pigmento TiO_2 em pó à resina para a obtenção da tinta branca, foram adicionados em diferentes amostras de tinta outros dois tipos de pigmentos, orgânico e de cádmio, ambos em colorações vermelha e amarela. Em todas as amostras adicionou-se 20 g de corante. Na figura 1 observa-se a tinta branca obtida após a dispersão de TiO_2 sob agitação magnética, bem como as tintas coloridas obtidas após mistura dos corantes vermelho e amarelo.



Figura 1. Tintas branca e coloridas, obtidas após a mistura dos pigmentos na tinta branca.

Como corpos de provas foram utilizados quadrados de madeira maciça e de madeira OSB (*Oriented Strand Board),* ambos obtidos na marcenaria da Universidade Presbiteriana

Mackenzie. As superfícies dos corpos de provas foram preparadas de forma que toda a superfície fosse mantida limpa, seca, lixada, isenta de impurezas e resto de pó.

Para a aplicação da tinta, foi utilizado pincel de tamanho pequeno de forma que apenas 2/3 do comprimento dos pelos do pincel fossem mergulhados na tinta. A aplicação da tinta na superfície dos corpos de prova foi feita com leve inclinação do pincel para favorecer uma direção à pintura por deslizamento uniforme. A segunda aplicação foi realizada perpendicularmente em relação à primeira camada (ABNT NBR 13006,1993).

2.3 Testes de caracterização

Foram realizados testes de caracterização das propriedades mecânicas e reológicas das tintas preparadas, e da tinta comercial escolhida, a fim de se comparar os resultados obtidos. Os testes foram realizados de acordo com normas específicas.

Determinação da viscosidade

Para determinação da viscosidade da tinta foi utilizado o Copo de Ford. O teste baseia-se na contagem do tempo de escoamento para 100 ml de tinta através de um orifício padronizado (ABNT NBR 5849, 2015).

Teor de compostos não voláteis

Para a determinação do teor de compostos não voláteis, pesou-se 1g de tinta em papel alumínio. O material foi mantido em estufa a 105 °C por 2 horas, de modo que todo material volátil presente na amostra evaporasse. Em seguida, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente e pesada novamente (ABNT NBR 16388, 2015).

Teste de secagem

O teste de secagem foi realizado para determinação do tempo necessário para que a tinta concluísse os três estágios de secagem: secagem ao toque, ao manuseio e completamente endurecida. O teste foi aplicado sobre o corpo de prova, exposto a temperatura ambiente (ASTM D1640/D1640M, 2014).

Determinação da massa específica

Para a determinação da massa específica foi utilizado um picnômetro de 50 ml. O picnômetro foi preenchido com tinta, a massa de tinta foi determinada e a densidade calculada (ABNT NBR 5829, 2014).

Teste de elasticidade (*Cold Check*)

Este teste permite avaliar a resistência do filme a estiramentos e contrações sequenciais, sob variações térmicas de 49°C a -15°C, seguido a temperatura ambiente. O teste foi realizado em ciclos de três em três horas e repetido dez vezes. A cada três horas os corpos de prova foram submetidos a determinada temperatura, a inclinação de 45°, em

local iluminado para análise do aspecto físico do filme (ASTM D358, 2012). Para melhor observação dos efeitos após os testes foram obtidas imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) TM3000, marca HITACHI, do Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologia da Universidade Presbiteriana Mackenzie (MackGraphe).

Teste de adesão ao substrato

Este teste permite perceber a formação de bolhas de ar e de umidade, que deterioram a película. Foram feitos cortes em X, ou em grade, sobre o filme de tinta aplicado sobre a madeira, formando 25 quadrados. A superfície foi mantida em contato com fita adesiva de 25 g/cm^3 e dimensões de 25 mm de largura e 0,2 mm de espessura, durante um minuto, para então retirar a fita e analisar a área destacada da película. Os resultados são percentuais de adesão tabelados de acordo com a norma ABNT NBR 11003, 2009. Este procedimento é realizado após o teste de elasticidade *Cold Check.*

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta resultados referentes aos testes de viscosidade realizados em ambas as tintas.

Viscosidade (tempo, s)	
Tinta comercial	32± 2
Tinta pigmento orgânico (vermelho)	67± 3
Tinta pigmento de cádmio (vermelho)	62± 2

Tabela 1. Teste de viscosidade.

A tinta à base de EPS apresenta viscosidade aproximadamente 2 vezes maior que a tinta comercial testada.

A tinta preparada neste trabalho, no entanto, demonstrou boa fixação, além de não apresentar escorrimentos ou textura irregular ao ser aplicada em superfície de madeira (figura 2).



Figura 2. Tinta aplicada em superfície de madeira.

Os resultados das análises do teor de compostos não voláteis são apresentados na tabela 2.

Tinta	% teor compostos não voláteis
Comercial	20,62 ± 3,41
Tinta com pigmento orgânico (vermelho)	2,66 ± 0,96
Tinta com pigmento de cádmio (vermelho)	5,71 ± 3,19

Tabela 2. Teor de compostos não voláteis

As tintas produzidas em laboratório obtiveram resultados próximos entre si, porém bem inferiores ao obtido com a tinta comercial que, por sua vez, possui uma composição mais elaborada.

Os resultados dos testes de tempo de secagem são apresentados na tabela 3.

Estágio	Intervalo		
	Secagem ao toque	Ao manuseio	Endurecida
Tinta comercial	30 min	3-4 horas	6 horas.
Tinta pigmento orgânico	1 min	7 min	15 min
Tinta pigmento de cádmio	1 min	7 min	15 min

Tabela 3. Tempo de secagem da tinta

As duas tintas obtidas neste trabalho apresentaram tempos de secagem iguais para os três testes. A secagem destas consistiu apenas na evaporação do solvente. A tinta comercial apresentou tempos muito superiores para os três testes realizados, provavelmente devido a presença de aditivos específicos.

Na tabela 4 estão apresentados os valores obtidos de massa específica.

Tintas	ρ (g/cm³)
Pigmento orgânico (vermelho)	0,952± 0,003
Pigmento de cádmio (vermelho)	0,942± 0,012
Comercial (branco)	0,9779± 0,0002

Tabela 4. Massa específica.

Os valores obtidos de densidade para as três tintas foram bem próximos.

Após a realização do teste *Cold Check* para as tintas preparadas em laboratório, com pigmento orgânico e de cádmio, foram observadas poucas deformidades geradas nas duas tintas.

A análise do filme de tinta aplicada sobre superfície de madeira foi realizada utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Foram analisadas a superfície da madeira pura, livre de impurezas, e a superfície da mesma madeira após a adição da camada de filme para as duas tintas produzidas em laboratório. Os resultados dessa análise estão mostrados nas figuras 3, 4 e 5

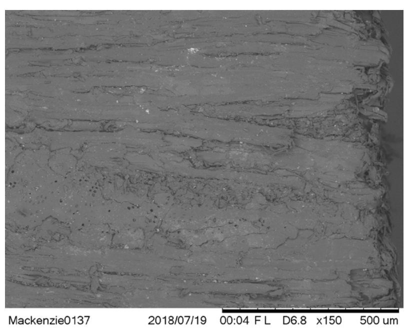
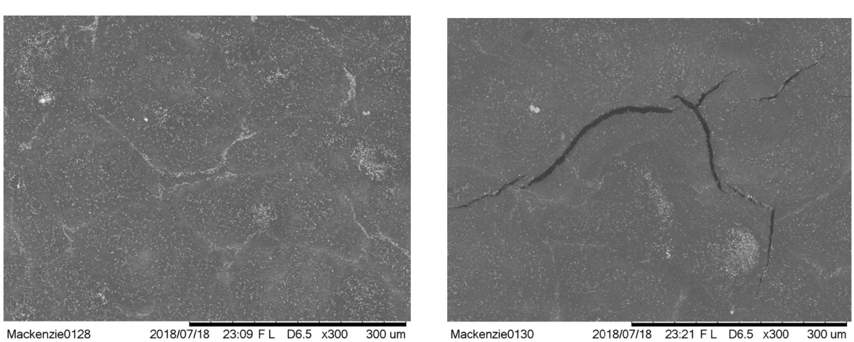
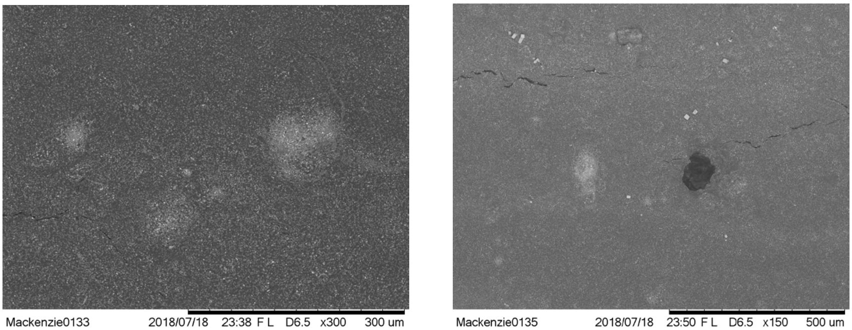


Figura 3. Análise da superfície da madeira maciça.



(a) (b)

Figura 4. (a) Tinta com pigmento orgânico sem realização do teste *Cold Check*, (b) Tinta com pigmento orgânico após realização do teste *Cold Check.*



(a) (b)

Figura 5. (a) Tinta com pigmento cádmio sem realização do teste *Cold Check*;
(b) Tinta com pigmento de cádmio após realização do teste *Cold Check.*

Analisando-se os resultados obtidos da análise dos materiais pelo MEV, observa-se que a tinta produzida com pigmento orgânico apresenta aspecto heterogêneo após a aplicação da mesma sobre o substrato, com traços esbranquiçados provavelmente devido à dispersão inadequada dos sólidos no solvente. Após o teste *Cold Check*, no qual a tinta sofre drásticas variações de temperatura, houve a formação de rachaduras.

Através das análises pelo MEV, observou-se que a tinta produzida com pigmento de cádmio apresenta uma coloração mais escura e menos heterogênea comparada com a tinta com pigmento orgânico. Esta formulação apresenta ao invés de traços brancos, manchas esbranquiçadas que também podem ser devido à dispersão inadequada dos sólidos do sistema na resina. Quando submetida ao ensaio de elasticidade, o filme apresenta rachaduras que são geradas devido à intensa variação térmica onde ocorre o desprendimento do filme no substrato. Após o teste *Cold Check*, no qual a tinta sofre drásticas variações de temperatura, também houve a formação de rachaduras, embora bem menores comparado-se as rachaduras apresentadas na tinta preparada com pigmento orgânico.

Os resultados do Teste de adesão ao substrato são mostrados na tabela 5. Os valores apresentados representam as porcentagens de tinta destacadas pela fita adesiva (em termos de área). O teste foi realizado com as tintas sem serem submetidas ao *Cold Check* e após a realização do *Cold Check.*

Tintas	Adesão sem *Cold Check (%)*	Adesão com *Cold Check (%)*
Pigmento orgânico	15	35
Pigmento de Cádmio	15	35
Tinta comercial	15	35

Tabela 5. Teste de adesão ao substrato (porcentagem de tinta destacadas pela fita adesiva)

Verificou-se que para as três tintas testadas os resultados foram os mesmos.

4 I CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos nos testes, conclui-se que a tinta obtida neste trabalho apresentou características reológicas e poder de cobertura inferior à tinta comercial, provavelmente devido ao fato da mesma não possuir aditivos específicos em sua formulação. Nos demais testes, de caracterização e de aplicação, a tinta obtida apresentou desempenho semelhante à tinta comercial demonstrando-se que é possível a produção de tinta à base de EPS dissolvido em acetato de etila.

Sendo o isopor um material descartado em grandes quantidades, ocupando muito espaço em aterros sanitários, a tinta obtida neste trabalho apresenta uma proposta de reciclagem do isopor que, além de contribuir com a preservação do meio ambiente, agrega valor econômico ao material descartado, colaborando com a sustentabilidade do planeta.

Como proposta para futuros trabalhos propõe-se o aprofundamento do estudo através de adição de cargas e/ou aditivos específicos visando a obtenção de tinta com características reológicas e poder de cobertura semelhantes às tintas encontradas no mercado, para aplicação em madeira.

AGRADECIMENTO

Agradecimento ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica (PIBIC) da Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM) pela concessão de Bolsa ao aluno Lucas Barreto Santos (Curso de Engenharia de Materiais).

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 5829 - Tintas, vernizes e derivados: determinação da massa específica. São Paulo: ABNT, 2014

ABNT. NBR 13006 - Pintura de corpos-de-prova para ensaios de tintas. São Paulo: ABNT,1993.

ABNT. NBR 11003 - Tintas, vernizes e derivados: determinação da aderência. São Paulo: ABNT, 2009.

ABNT. NBR 16388 - Tintas, vernizes e derivados: determinação do teor de compostos orgânicos voláteis (VOC). São Paulo: ABNT 2015.

ABNT. NBR 5849:2015, Tintas, vernizes e derivados: Determinação de viscosidade pelo copo de Ford. São Paulo: ABNT, 2015.

ABRELPE. Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais. Panorama dos resíduos sólidos no Brasil 2020. Disponível em: < http://www.abrelpe.org.br/Panorama-2020/>. São Paulo: 2020.

ANGHINETTI. Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias. Disponível em <http://pos.demc.ufmg.br/novocecc/trabalhos/pg2/90.pdf> Belo Horizonte: 2012.

ASTM-D358 - Standard Specification for Wood to Be Used as Panels in Weathering Tests of Coatings, 2012.

ASTM D1640 / D1640M – Standard Test Methods for Drying, Curing, or Film Formation of Organic Coatings, 2014.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e Vernizes: Ciência & Tecnologia. Editora Edgard Blucher. São Paulo, 2005.

MUNDO ISOPOR. Disponível em : <EPS Isopor®: Da produção à reciclagem - Mundo Isopor® >. São Paulo: 2018.

PENSAMENTO VERDE. Dados de reciclagem no Brasil. Disponível em: <https://pensamentoverde.com.br/reciclagem/dados-sobre-a-reciclagem-no-brasil/>. 2013.

PETROBRAS. Acetato de Etila. Disponível em: <Acetato de Etila BR - Petrobras Distribuidora (yumpu.com) >. Acesso em: 25 Out. 2018.

QUIMIDROL. Acetato de Etila – Ficha Técnica. Código: FT – 037. 2013

TERMOTECNICA. Relatório de Sustentabilidade Termotécnica 2017/2018 Disponível em: <relatorio_2017_2018_digital_FINAL.pdf (termotecnica.ind.br) >. São Paulo.2018.

CAPÍTULO 9

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE ADEQUAÇÃO DA SÍNTESE DO CICLOEXENO AO CONTEXTO DA QUÍMICA VERDE

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 12/02/2021

Gabriely Golombieski
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa, Paraná
http://lattes.cnpq.br/6917434561922083

Marilei Casturina Mendes Sandri
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa, Paraná
http://lattes.cnpq.br/9830461482141951

Cássia Gonçalves Magalhães
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa, Paraná
http://lattes.cnpq.br/7006592133835329

RESUMO: O desenvolvimento autossustentável é um objetivo do mundo moderno; o desenho, desenvolvimento, e implementação de técnicas e produtos mais sustentáveis são pautas da Química Verde, cujos princípios são norteadores deste trabalho. A adequação da prática da síntese do cicloexeno para uma versão que apresente melhores resultados é o objetivo desse estudo. A estrela verde e a matriz verde foram confeccionadas para as reações analisadas, que empregavam ácido sulfúrico e ácido fosfórico como agente desidratante. Ambos os experimentos foram realizados em triplicata, sob aquecimento, em um destilador fracionado, utilizando-se quantidades variáveis de cicloexanol e do ácido forte. Após a execução e análise das reações, observou-se que não foi possível melhorar a verdura química da síntese. Entretanto, a possibilidade de caracterização qualitativa do produto bruto permite suprimir o uso de procedimentos posteriores de purificação, o que seria vantajoso em aulas com tempo reduzido ou tendo em vista a economia de outros reagentes.

PALAVRAS-CHAVE: Química Verde, cicloexeno, reação de eliminação.

EVALUATION OF THE ADEQUATION POTENTIAL OF THE SYNTHESIS OF CYCLOEXENE IN THE GREEN CHEMISTRY CONTEXT

ABSTRACT: The self-sustaining development is a goal of the society nowadays. The drawing, the implementation of techniques and ecofriendly products are guiding points of the Green Chemistry. The aim of this research was to evaluate the adequation of the methodology used in the synthesis of the cyclohexene for a version that shows better results, based on the principles of the Green Chemistry. The holistic metrics green star and green matrix were made of the reactions analyzed. They have sulfuric and phosphoric acids as dehydrating agents. Both experiments were done in triplicate, under heat, by fractional distillation, using different amounts of cyclohexanol and strong acid. After the execution and analysis of the reactions, it was observed that it wasn't possible to improve the chemical greenery of the synthesis. However, the possibility of the qualitative characterization of the alkene obtained gives way to the elimination of the use of posterior procedures of purification of the product, which would be an advantage in

classes with short duration or aiming for the economy of other reactants.
KEYWORDS: Green Chemistry, cyclohexene, elimination reaction.

INTRODUÇÃO

A Química Verde (QV) tem enfoque na minimização da geração de resíduos, do uso racional de energia, redução do uso e da produção de substâncias tóxicas e demais questões relacionadas ao meio ambiente e à segurança, objetivando atingir resultados semelhantes ou melhores aos já existentes. Ela é norteada por 12 princípios (CORRÊA *et al*., 2017), cujo cumprimento pode ser avaliado em diferentes processos químicos, sejam em nível industrial ou acadêmico.

Tendo em vista a preocupação crescente com o desenvolvimento sustentável, a análise da verdura química de procedimentos didáticos no ensino de Química se apresenta como uma ferramenta útil para despertar a consciência dos futuros profissionais dessa área. A partir dessa análise, podem ser desenvolvidas alternativas que podem tornar uma determinada reação mais eficiente ou que leve a menor geração de resíduos (PIMENTA *et al*., 2018). Nesse contexto, vários estudos reportam a avaliação da verdura química de experimentos de Química Orgânica adotados em cursos de graduação (FERRARI *et al*., 2018; CUNHA *et al*., 2017; CUNHA *et al*., 2015; PIMENTA *et al*., 2018).

A síntese de alcenos por meio da desidratação de álcoois é comumente abordada na disciplina de Química Orgânica dos cursos de graduação, tanto na descrição de conceitos relacionados à reatividade (SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S., 2018) quanto no procedimento experimental (CORRÊA *et al*., 2016). Por se tratar de uma síntese que envolve diversos conceitos abordados a análise da verdura química da obtenção desses compostos implica na execução de experimentos de maneira mais segura e consciente. O cicloexeno é um hidrocarboneto sintetizado frequentemente em práticas laboratoriais. É obtido através da reação de eliminação do cicloexanol, utilizando um agente desidratante (ácido) e temperatura elevada. O álcool é desidratado pela presença de ácido e aquecimento gradual, ocorrendo a formação do respectivo alceno. Trata-se de uma reação que ocorre via mecanismo E1 (SOLOMONS, FRYHLE, SNYDER, 2018). A facilidade da visualização da formação do produto faz com que essa síntese seja um relevante exemplo para ilustrar esse tipo de mecanismo de reação, além de permitir a discussão da importância do catalisador no meio reacional.

Tendo em vista a vasta abrangência de aspectos como periculosidade, degradabilidade, natureza das fontes de obtenção dos reagentes, incorporação de átomos aos produtos, entre outros, atender os princípios da QV não é tarefa fácil. No caso das reações de síntese, por exemplo, somente 10 princípios são avaliados (SANDRI, GOMES, BOLZAN, 2018). Por isso, foram desenvolvidas ferramentas para realizar as análises de verdura, tais como as métricas holísticas, que permitem avaliar o máximo possível

de princípios e se adequam tanto no âmbito da indústria como do ensino. São quatro os tipos de métricas holísticas: quadro verde, círculo verde, estrela verde e matriz verde, organizadas em ordem crescente de detalhamento e complexidade (PIMENTA *et al.*, 2018).

Devido à importância de se buscar metodologias de síntese cada vez mais seguras e com menor impacto ambiental, esse trabalho teve como objetivo comparar a verdura de procedimentos da síntese do cicloexeno com o uso das métricas holísticas estrela verde e matriz verde, e visualizar possíveis mudanças e melhorias para alcançar uma síntese mais verde, possível de ser aplicada nos laboratórios universitários.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a confecção da estrela verde, utilizou-se o software disponível no Portal Educa, que requer os dados da reação e informações encontradas na tabela FISPQ (ficha de informação de segurança de produtos químicos), a exemplo dos riscos de cada reagente. A obtenção do cicloexeno foi realizada seguindo a metodologia proposta por Corrêa et al. (2016). Nos experimentos, quantidades variadas de cicloexanol foram colocadas em balões de fundo redondo juntamente a um ácido (ácido fosfórico ou ácido sulfúrico). A mistura foi levada a um equipamento de destilação fracionada, o qual foi submetido a aquecimento controlado. O aquecimento foi fornecido por uma manta elétrica, porém, testes com óleo mineral em recipiente metálico também foram realizados. O tempo de reação no destilador foi o mesmo para todos os experimentos utilizando a manta elétrica – 10 minutos. Para os experimentos utilizando banho de óleo o tempo foi superior – 50 a 60 minutos. O produto da reação, obtido por destilação, foi coletado em uma proveta. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata. Para caracterização do cicloexeno, foi realizada a reação com permanganato de potássio, o qual altera sua cor roxa para marrom, quando a presença desse alceno é confirmada (VOGEL, 1977).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, a análise da reação de obtenção do cicloexeno foi feita considerando-se as métricas *a priori* da química verde (estrela verde e matriz verde). Observou-se que o uso de ácido sulfúrico apresenta melhores vantagens no quesito de verdura, pois a quantidade utilizada do ácido caracteriza-se como catalítica. De acordo com os parâmetros que precisam ser alcançados para obter uma síntese mais verde (SANDRI, GOMES, BOLZAN, 2018), reagentes catalíticos são melhores que reagentes estequiométricos. Para alguns autores, a utilização de catalisador é uma desvantagem e por isso a estrela verde do experimento utilizando ácido sulfúrico apresenta-se em desvantagem em comparação à estrela verde do da reação envolvendo ácido fosfórico. Nessa métrica, os dez princípios da QV são analisados: a cor verde representa o cumprimento do princípio, a cor vermelha representa o não cumprimento e as duas cores juntas representam o cumprimento parcial

(RIBEIRO *et al.*, 2010). Na estrela verde de ambos os experimentos (Figuras 1 e 2), foi possível verificar que os princípios P5 e P8 foram atendidos, uma vez que não houve a utilização de solventes auxiliares nem derivatização das reações. Para a reação catalisada pelo ácido sulfúrico, foi possível perceber nono princípio sendo parcialmente cumprido devido ao uso do regente catalisador. Para ambas as metodologias, os princípios P3, P7 e P10 não foram cumpridos. Isso se justifica pela toxicidade do cicloexeno, que está em desacordo com o critério estabelecido em P3 (geração de produtos com baixa ou nenhuma toxicidade) (SANDRI, GOMES, BOLZAN 2018). O sétimo princípio se refere ao uso de reagentes de fontes renováveis, o que não é o caso dos reagentes utilizados nesse estudo. A geração de produtos cuja degradação seja inócua é o critério descrito em P10 (PIMENTA *et al.*, 2018). Da mesma forma, o alceno produzido nas sínteses propostas não atende a esse requisito.

Embora exista vantagem na utilização do ácido sulfúrico, esse ácido é conhecido por causar carbonização e formar óxido de enxofre. Por isso, seu uso não é tão empregado. As várias tentativas de realizar o experimento diferem na quantidade utilizada de reagentes, na escolha do ácido e no equipamento de destilação. As várias tentativas de realizar o experimento diferem na quantidade utilizada de reagentes, no rendimento esperado, no excesso de reagente e eficiência de massa, e na escolha do ácido. O fator E (grandeza que expressa a razão de massa entre a totalidade da massa dos resíduos produzidos e a massa do produto desejado) é comumente utilizado na química verde para análise de um experimento, e nesse trabalho a reação envolvendo um menor volume de ácido e igual rendimento apresentou um fator E mais baixo – mais produto foi formado gerando menos resíduo. Essas diferenças foram perceptíveis ao confeccionar a matriz verde de cada experimento, métrica que considera os pontos fortes e fracos baseando-se nos 12 princípios (algumas das avaliações incluem reagente em excesso e fator E) (MACHADO, 2011). A obtenção do cicloexeno sob catálise com ácido sulfúrico foi realizada, levando a resultados semelhantes ao se substituir o agente desidratante por ácido fosfórico. Houve diferença no aspecto final do líquido restante no balão, o qual apresentou uma coloração esverdeada ao se utilizar ácido sulfúrico.

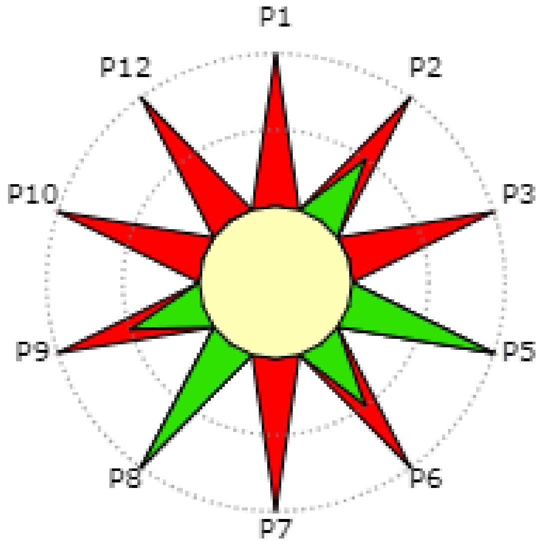


Figura 1. Estrela verde da reação utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Em vermelho, o princípio não foi cumprido; em verde, o princípio foi cumprido.

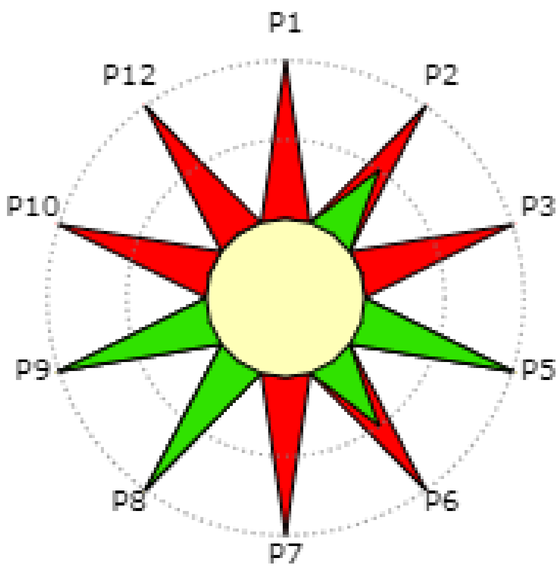


Figura 2. Estrela verde da reação utilizando ácido fosfórico como catalisador. Em vermelho, o princípio não foi cumprido; em verde, o princípio foi cumprido.

Em uma reação do tipo E1, a formação do carbocátion é a etapa determinante da velocidade da reação. A formação desse intermediário se dá a partir do ataque dos elétrons *pi* do alceno ao próton do ácido. (SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S. 2018) Isso

explica o fato de que, ao se utilizar menor quantidade de H_2SO_4, o rendimento tenha sido menor (Tabela 1). Além disso, pode-se considerar que a variação de resultados se deve à possível perda do produto por evaporação através do destilador e pela dificuldade no aquecimento gradativo do sistema.

Volume de H_2SO_4 (mL)	Rendimento bruto da reação (mL)
0,23	2,5
0,6	4,4
0,6	3,4
0,6	3,0

Tabela 1 - Experimentos utilizando 10 mL de cicloexanol e H_2SO_4 a 1,5 mol/L, em volumes variáveis.

Volume de H_3PO_4 (mL)	Rendimento bruto da reação (mL)
2,0	4,2
2,0	3,2
2,0	3,2
2,5	5

Tabela 2 – Experimentos utilizando 10 mL de cicloexanol, com variação do volume de H_3PO_4 .

Ao se utilizar quantidade superior de ácido fosfórico o rendimento foi maior, porém, o tempo de extração aumentou para 20 minutos. Embora o rendimento tenha sido superior utilizando 2,5 mL do ácido, para as aulas práticas dos laboratórios de ensino uma reação mais rápida utilizando 2,0 mL de ácido é vantajosa, e se houver controle rigoroso de temperatura e de perdas de reagente, o rendimento é próximo, comparado à reação utilizando 2,5 mL. Também foram realizados mais dois experimentos que permitiram comparar a diferença de volume obtido de cicloexeno (Tabela 3) com perdas (A) e sem perdas (B).

	Volume de H_3PO_4 (mL)	Rendimento bruto da reação (mL)
A	2,5	3,4
B	2,0	3,8

Tabela 3 – Comparação de experimentos com perda (A) e sem perda (B), utilizando 10 ml de cicloexanol

Ao se analisar os dados reportados na tabela 3, é possível perceber que mesmo utilizando maior quantidade de ácido, o volume de cicloexeno final foi menor. Para haver o controle de perdas, o equipamento de destilação deve ser montado corretamente e o

termômetro deve ser vedado na saída da coluna de fracionamento com auxílio de borracha ou outro material que sele a saída de vapor.

Foi observado que, ao se utilizar maior quantidade de reagente do que o necessário, o cicloexeno não foi extraído, evidenciando a importância de se conhecer as concentrações exatas a serem usadas a fim de se alcançar um rendimento mais expressivo. Para esse experimento, 16 mL de cicloexanol e 2,5 mL de ácido fosfórico foram utilizados, sem obtenção de produto. Testes com maior quantidade de ácido (5,0 mL) foram realizados, mostrando volume extraído de cicloexeno parecido com os testes utilizando menor quantidade (2,5 mL) (Tabela 4).

Volume de cicloexanol (mL)	Volume de H_3PO_4 (mL)	Volume extraído de cicloexeno (mL)	Observação
10	2,5	0,9	Uso de vidraria inadequada, ocorrendo perdas
16	2,5	Não foi extraído	Excesso de reagente desfavorece a reação
10	5,0	5,0	Reação foi rápida (10 min)
10	2,5	5,0	Reação mais demorada (30 min)

Tabela 4. Quantidades de reagentes utilizados, do alceno obtido e observações feitas no curso dos experimentos

O uso do banho de óleo em recipiente metálico obteve rendimento mais baixo quando comparado com o uso da manta elétrica e em algumas tentativas, a temperatura não alcançou o mínimo necessário para a destilação do produto ou ficou oscilante. Utilizando o banho de óleo, o tempo de reação aumenta significativamente devido ao tempo necessário para atingir a temperatura adequada para a reação ocorrer.

Com base nos resultados expostos, verificou-se que não foi possível melhorar a verdura química da desidratação do cicloexanol, seja empregando-se ácido sulfúrico ou ácido fosfórico como agentes desidratantes. Corrêa e colaboradores (2016) sugerem um procedimento que descreve etapas posteriores de purificação do cicloexeno. Entretanto, considerando que o material destilado bruto, tal como obtido nesse experimento, já é passível de caracterização, isso se mostra vantajoso, tendo em vista a economia de reagentes necessários nas etapas seguintes. Nesse contexto, numa mesma aula, o professor poderia também ilustrar e fazer comentários a respeito da reação de oxidação de um alceno, verificada nessa etapa. Além disso, é possível demonstrar a eficiência da reação trabalhando em microescala, como demonstrado nesse estudo. Cabe ressaltar que, num contexto demonstrativo, esse experimento seria útil para ilustrar também a técnica de destilação fracionada, enfatizando a importância do controle da temperatura em síntese orgânica e na separação de misturas.

CONCLUSÃO

A síntese do cicloexeno foi obtida com maior eficiência sob aquecimento suave utilizando a manta elétrica a baixas temperaturas e evitando perdas pela coluna de fracionamento. O uso do ácido fosfórico e do ácido sulfúrico levaram a rendimentos similares, sendo que o ácido sulfúrico possui a desvantagem da ocorrência de carbonização. Evidenciou-se a importância da quantidade estequiométrica dos reagentes ideal a ser utilizada, pois quantidades maiores de cicloexanol prejudicam a síntese, bem como quantidades baixas do álcool. Apesar de não ter sido possível melhorar a verdura química da reação de obtenção do cicloexeno, a possibilidade de caracterização qualitativa do produto bruto permite suprimir o uso de procedimentos posteriores de purificação, o que seria vantajoso em aulas com tempo reduzido ou tendo em vista a economia de outros reagentes.

REFERÊNCIAS

CORRÊA, A. G.; DE OLIVEIRA, K. T.; PAIXÃO, M. W.; BROCKSOM, T. J.**. Química orgânica experimental**: **uma abordagem de química verde**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2016.

CUNHA, S.; MATOS, J. S. Além da caipirinha: cachaça como solvente para síntese orgânica e extração de pigmento. **Química Nova**, v. 40, n. 10, p. 1253-1258, 2017.

CUNHA, S.; DA COSTA, O. B. S.; DE SANTANA, L. L. B.; LOPES, W. A. Acetanilida: síntese verde sem solvente. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 874-876, 2015.

FERRARI, J.; DA COSTA, M. H. J.; DA SILVA, D. A. D.; SILVA JÚNIOR, E. A . A síntese verde da mentona – uma proposta didática para o ensino de Química Orgânica Experimental. **Revista Debates em Ensino de Química** v.4, n.2, 2018.

MACHADO, A.S.C. Da gênese ao ensino da química verde. **Química Nova**, v.34, n. 3, p. 535-543, 2011.

PIMENTA, S. F.; GOMES, S. I. A. A.; SANDRI, M. C. M. Análise de experimentos de Química Orgânica sob uma perspectiva de Química Verde. **Revista Debates em Ensino de Química**, v.4, n.1, 2018.

RIBEIRO, M. G. T. C. Catálogo digital de verdura de atividades laboratoriais para o ensino da Química Verde, 2014. Disponível em: http://educa.fc.up.pt/catalogo/pt/construcao__ev. Acesso em: 17, nov. 2020.

SANDRI, M.C.M.; GOMES, S.I.A.A.; BOLZAN, J.A. **Química orgânica experimental**: **aplicação de métricas holísticas de verdura**. Curitiba: Editora IFPR, 2018, p. 8-19.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C.; SNYDER, S. Química Orgânica, v.1, Rio de Janeiro: LTC, 2018.

VOGEL, A. I. **Química orgânica**: **análise orgânica qualitativa**. **1977**, p. 265-266.

CAPÍTULO 10

PRESENÇA DE PESTICIDAS EM ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL NO BRASIL: O “VENENO” LEGALIZADO E INGERIDO DE FORMA HOMEOPÁTICA

Data de aceite: 01/04/2021

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas
http://lattes.cnpq.br/12970002659897780
https://orcid.org/0000-0003-3587-486X

RESUMO: O Brasil é um país ímpar em relação à capacidade para se tornar o maior produtor de alimentos *in natura* do mundo, devido: (*i*) as dimensões continentais; (*ii*) terras férteis; (*iii*) detenção de 12% da água doce disponível no mundo; e (*iv*) condições climáticas favoráveis e diversificadas, fazem deste país um “gigante” em ascensão para se tornar a maior referência mundial na produção de alimentos em quantidade, qualidade e diversidade. No entanto, as práticas de agricultura que visam, única e exclusivamente, a quantidade e deixam de lado: (*i*) a qualidade e maior segurança alimentar; (*ii*) uso consciente e regularizado de pesticidas nas diversas culturas; (*iii*) gestão ambiental e práticas ecologicamente mais sustentáveis; (*iv*) aquisição de novos conhecimentos e tecnologias e (*v*) uma reformulação urgente na legislação que incluía pesticidas que já foram banidos em outros países do mundo. A falta destas e de outras ações fazem com que o Brasil seja insignificante em relação à exportação de comodities para países que adotaram a compra de alimentos com certificação e validação de garantia em termos de qualidade e segurança alimentar. Além disso, o uso abusivo, indiscriminado e permissivo de vinte e dois pesticidas banidos na União Européia e Estados Unidos, não só colabora para o aumento de gastos com saúde pública, mas também com a contaminação de todos os ecossistemas brasileiros. Portanto, se faz necessário e em caráter de urgência discutir e refletir junto com a comunidade cientifica e representantes da sociedade, a reformulação e incrementação total da atual legislação de forma a torna - lá mais rígida e restritiva em termos de quantidade e diversidade de pesticidas utilizados na agricultura, garantindo a ingestão de alimentos mais seguros e saudáveis para toda a sociedade.
PALAVRAS-CHAVE: Alimentos *in natura*, frutas, pesticidas e segurança alimentar.

PRESENCE OF PESTICIDES IN PLANT FOODS IN BRAZIL: THE “POISON” LEGALIZED AND INGESTED IN A HOMEPATHIC WAY

ABSTRACT: Brazil is a unique country in terms of its capacity to make the largest production of fresh food in the world, due to: (*i*) as continental dimensions; (*ii*) fertile land; (*iii*) holding 12% of the fresh water available in the world; and (*iv*) favorable and diversified climatic conditions, make this country a “giant” on the rise to become the largest world reference in the production of food in quantity, quality and diversity. However, as agricultural practices that aim solely and exclusively at quantity and leave aside: (*i*) quality and greater food security; (*ii*) conscious and regularized use of pesticides in different cultures;

(*iii*) environmental management and more ecologically sustainable practices; (*iv*) acquisition of new knowledge and technologies and (*v*) an urgent reformulation of legislation that included pesticides that have already been banned in other countries around the world. The lack of these and other actions makes Brazil insignificant in relation to the export of commodities to countries that have adopted the purchase of food with certification and guarantee validation in terms of quality and food safety. In addition, the abusive, indiscriminate and permissive use of twenty-two pesticides banned in the European Union and the United States, not only contributes to the increase in public health spending, but also to the contamination of all Brazilian ecosystems. Therefore, it is necessary and urgently to discuss and reflect together with the scientific community and representatives of society, the total reformulation and increment of the current legislation in order to make it more rigid and restrictive in terms of the quantity and diversity of pesticides used. in agriculture, ensuring the consumption of safer and healthier foods for the whole society.
KEYWORDS: Fresh foods, fruits, pesticides and food security.

1 I INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos a população mundial passou de 6 bilhões (ano 2000) para 7,8 bilhões de pessoas em 2020, representando um crescimento populacional de 23.1%, ocasionando um aumento na demanda por recursos minerais, hídricos e agropecuários a fim de atender e manter o estilo de vida da atual sociedade que exige cada vez mais conforto e qualidade de vida em detrimento de uma maior pegada ecológica. Neste cenário o Brasil ocupa o segundo lugar (atrás somente dos Estados Unidos) em exportação de *commodities* provenientes do setor agropecuário, que representa quase 25% do Produto Interno Bruto (PIB) do país, para abastecer o mercado mundial que a cada ano vem aumentando sua demanda em função do crescimento populacional. Além disso, o Brasil possui o maior potencial para expandir o setor agropecuário e se tornar, de forma isolada, o maior produtor de alimentos do mundo em várias culturas (BORTONCELLO; BRASIL, 2020; IBGE, 2020; PANIAGUA, 2021).

No entanto, o Brasil deixou de lado a possibilidade de produzir alimentos mais saudáveis, que causam menos impacto ao ambiente e ser uma referência mundial em prol de uma prática agrícola que não só se utiliza de práticas abusivas e indiscriminadas de pesticidas nas diferentes culturas, se utilizando de vinte e dois pesticidas que já foram abolidos na União Européia (UE) e Estados Unidos, sendo que sete destes estão apresentados na Tabela 1.

Substância	Onde é proibida	Culturas onde é utilizada	Problemas relacionados
Acefato	União Européia e EUA	Amendoim, batata, brócolis, couve, feijão, milho, repolho e soja	É cancerígeno e provoca danos ao sistema nervoso e reprodutivo. No processo de reavaliação, a ANVISA alterou os limites e as recomendações de uso dessa substância
Carbofurano	EUA e UE	Amendoim, arroz, banana, batata, café, cenoura, repolho, tomate e trigo.	Pode desregular o sistema endócrino. Considerado um dos venenos mais eficazes que existe
Fosmete	UE	Frutas cítricas, maçã e pêssego.	É nocivo ao sistema nervoso e pode provocar fraqueza e insuficiência respiratória. No processo de reavaliação, a ANVISA alterou os limites e as recomendações de uso dessa substância.
Lactofem	EUA e UE	Soja	É cancerígeno e extremamente tóxico.
Paraquate	UE	Arroz, batata, café, beterraba, cacau, couve, feijão, milho, soja, trigo e várias frutas	Causa doença de Parkinson, segundo a ANVISA. A exposição pode levar ao aparecimento de fibrose pulmonar irreversível.
Parationa metilica	UE, Japão, China e EUA (uso restrito)	Alho, arroz, batata, cebola, feijão, milho, soja e trigo	É cancerígeno e pode causar mutações genéticas e danos ao sistema nervoso e endócrino.
Tiram	EUA	Amendoim, arroz, batata, ervilha, feijão, milho, soja e trigo	Provoca mutações genéticas e danos ao sistema endócrino.

Tabela 1: agrotóxicos proibidos em outros países e utilizados no Brasil

Fonte: ANVISA (2015).

Associado a isso temos uma legislação que autoriza, legaliza e estimula estas práticas que não levam em consideração os conhecimentos científicos que comprovam os potenciais e reais riscos que podem ser desencadeados pela exposição a curto, médio e longo prazo. Este último ainda se apresenta como um grande paradigma a ser quebrado por questões éticas impostas em testes em organismos vivos de diferentes níveis tróficos, a falta de interesse por parte do setor público em oferecer incentivo e recursos financeiros para a área de Ciência e Tecnologia que visem conhecer e esclarecer de forma mais profunda a complexidade de danos, muitos já irreversíveis, ao meio ambiente e todos os organismos expostos (BORTONCELLO; BRASIL, 2020; PANIAGUA, 2021), a visão de que a legislação brasileira busca, exclusivamente, atender o interesse dos grandes agricultores pode ser comprovada pela diferença exorbitante de Valores Máximos Permitidos (VMP) de cinco pesticidas, quando se compara a União Européia (UE) e o Brasil, conforme apresentado na Figura 1.

TIPO DE AGROTÓXICO	LIMITE MÁXIMO		QUANTAS VEZES O LIMITE MÁXIMO NO BRASIL É MAIOR QUE NA UNIÃO EUROPEIA
	UE	BRASIL	
2,4D HERBICIDA	0,1	30	300
Clorpirifós INSETICIDA/ACARICIDA	0,1	30	300
Diuron HERBICIDA	0,1	90	900
Mancozebe FUNGICIDA/ACARICIDA	0,1	180	1.800
Tebuconazol FUNGICIDA	0,1	180	1.800
Glifosato HERBICIDA	0,1	500	5.000

Figura 1: Comparação do VMP dos agrotóxicos mais empregados no Brasil e na União Européia

Fonte: Moraes (2019).

Pela Figura 1, observa-se que as diferenças de VMP entre UE e o Brasil chegam de ser alarmantes, como é o caso do glifosato (um dos pesticidas mais tóxicos que existe) apresenta um limite máximo que chega a ser 5000 vezes maior no Brasil em relação a UE. Logo, se faz necessário em caráter de extrema urgência, reformular uma legislação que seja construída a partir de informações do âmbito científico que coloque a saúde do meio ambiente e de seus organismos no centro da discussão, garantindo não só a melhoria da qualidade de vida desta geração, mas acima de tudo as condições para a manutenção da vida de gerações vindouras (BORTONCELLO; BRASIL, 2020; PANIAGUA, 2021).

Além disso, desde 2013 o estudo que compara o aumento do mercado com importação de pesticidas por parte do Brasil vem aumentando anualmente comparando-se o período compreendido entre os anos de 2000 a 2017. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) vem registrando estes aumentos anualmente, com recorde em 2016 de 541,8 mil toneladas compradas para o Brasil (INSTITUTO HUMANISTA UNISINOS, 2018), conforme apresentado no gráfico da Figura 2.

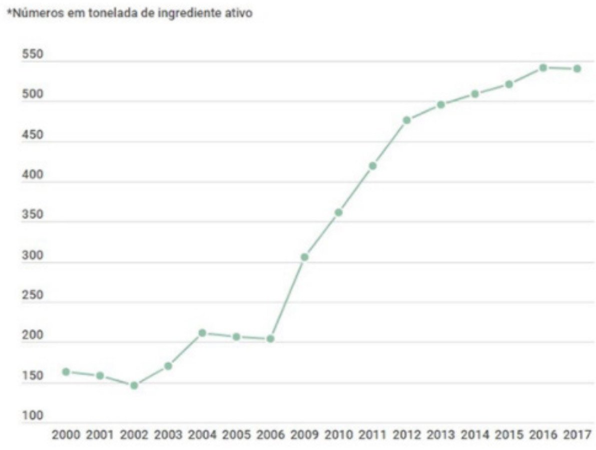


Figura 2: Consumo de pesticidas no Brasil (2000-2017)

Fonte: Instituto Humanistas Unisinos (2018).

Observa-se pela Figura 2, que no período de 2000 a 2017 o Brasil saltou da casa dos 150 para 550 mil toneladas em 17 anos, representando um aumento de 367% em 17 anos, o que daria uma média de aumento de 21% por ano. Este aumento esta relacionado ao aumento de produção de várias culturas no Brasil e a inserção do Brasil com destaque para o cultivo de soja e a condição de segundo maior produtor de alimentos para o mundo. No entanto, existe uma correlação com o uso inadequado e indiscriminado de volumes cada vez maiores de pesticidas nas lavouras brasileiras.

Uma das principais evidências dos impactos relacionados a este aumento indiscriminado de pesticidas no Brasil está sendo frequentemente detectado e quantificado em uma diversidade cada vez maior de pesticidas em compartimentos aquáticos (GUARDA et al., 2020; JARDIM et al., 2018), conforme apontou estudos realizados pelo Sistema de Vigilância da qualidade da água para consumo humano (SISAGUA, 2019) e apresentado na Figura 3.

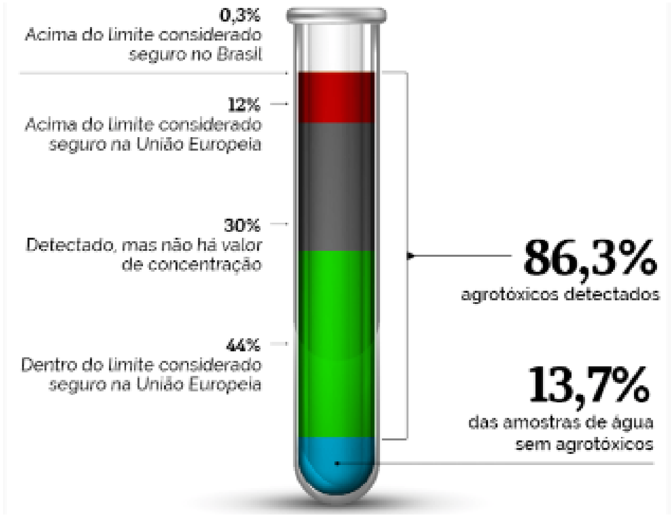


Figura 3: Percentual de amostras com ou sem a presença de agrotóxicos

Fonte: SISAGUA (2019).

Observa-se pela Figura 3 que 86.3% das amostras de água no Brasil possuem pesticidas, sendo que 12% do total esta acima dos limites considerados seguros pela União Européia. É importante reforçar que o percentual de compartimentos aquáticos contaminados por pesticidas tendem a aumentar com a expansão das atividades agrícolas a cada ano, podendo chegar à totalidade das repartições aquáticas (BORTONCELLO; BRASIL, 2020; JARDIM et al., 2020; PANIAGUA, 2021).

A Sisagua (2019) realizou um estudo que apontou os cinco principais pesticidas detectados nos recursos hídricos no Brasil, sendo que dois deles, diuron e o glifosato, possuem um limite máximo de 900 e 5000 vezes maior, respectivamente, no Brasil em relação a UE. Este mesmo órgão apresentou em seus estudos, o percentual em que estes pesticidas se encontram como limites máximos tanto em relação ao Brasil quanto a UE, conforme Figura 4.

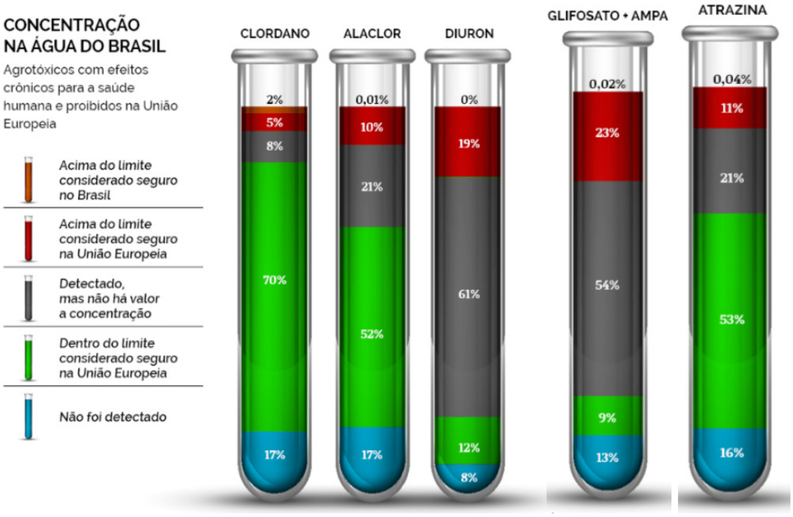


Figura 4. Principais pesticidas detectados em águas no Brasil

Fonte: SISAGUA (2019).

Pela Figura 4, observam-se os limites seguros estabelecidos pela UE e pelo Brasil podendo afirmar que os limites de segurança estabelecido pelo Brasil extrapolam em comparação ao da UE, conforme apontou a Figura 1. Além disso, o grande percentual de amostras em que foram detectados os pesticidas Diuron e Glifosato pode estar associado a vários fatores, entre os quais; (*i*) poucas amostras avaliadas; (*ii*) predominância de lavouras com culturas que utilizam pesticidas distintos e (*iii*) pontos de coleta distantes e/ou que não possuem ou prevalecem a atividade agrícola na região (PANIAGUA, 2021; SISAGUA, 2019).

Sendo os recursos hídricos a principal via de aporte de pesticidas no ambiente, este é também a rota principal para se contaminar tudo aquilo que depende da água para manutenção, desenvolvimento e sobrevivência da diversidade biótica (GUARDA et al., 2020; JARDIM et al., 2020) entre os mais variados cultivos que entram na alimentação humana e animal, sendo o meio pelo qual o ser humano recebe a dose do "veneno" que ele mesmo dispersou no ambiente.

Este trabalho tem por objetivo apresentar e discutir estudos que detectaram e quantificaram diferentes classes de pesticidas em culturas vegetais utilizadas na alimentação de forma *in natura* e presente na mesa de grande parte da sociedade brasileira, sendo que muito destes alimentos são ingeridos de forma diária ou com grande frequência e que se constituem na principal refeição de grande parte das famílias brasileiras.

2 I PRODUÇÃO AGRÍCOLA BRASILEIRA

O Brasil se consolidou no mercado mundial, como o segundo maior produtor de alimentos e que possui todas as condições necessárias para se tornar tanto o maior produtor quanto expandir sua diversidade de comodities agrícolas no mercado mundial, sendo que atualmente 84% da produção agrícola do país se concentra em dez culturas diferentes e 50% se concentra na produção de soja e cana-de-açúcar, conforme Figura 5.

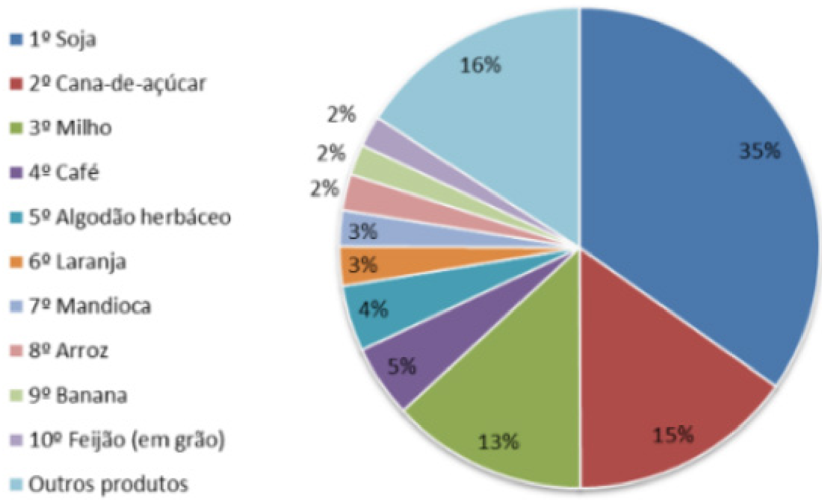


Figura 5. produção agrícola do Brasil em 2019

Fonte: Embrapa, 2019.

Pela Figura 5, observa-se que os dez tipos de lavouras, são consumidos da seguinte forma: (*i*) *in natura* que só acelera o processo de amadurecimento em câmaras refrigeradas com introdução do gás etileno (laranja e banana); (*ii*) processo de cozimento antes da ingestão, encontra-se o milho, a mandioca, o arroz e o feijão; (*iii*) processados industrialmente (torra, aquecimento, branqueamento, conservação entre outros) se encontra a soja, cana-de-açúcar e o café e (*iv*) o algodão que é utilizado principalmente na indústria têxtil, possuindo pouca ou nenhuma utilidade na alimentação. Além disso, é importante destacar que soja, milho e algodão são matérias-prima para a produção de óleos vegetais consumidos no preparo de alimentos.

Dentre os outros 16%, se enquadram outras culturas esta uma diversidade muito grande de alimentos que são ingeridos de forma diária ou com grande frequência e que também são relatadas na literatura como fontes que concentram pesticidas. A fim de ampliar e melhorar tanto a apresentação quanto a discussão e entendimento destes trabalhos serão classificados em grupos maiores facilitando a melhor compreensão do leitor.

2.1 Presença de pesticidas em algumas culturas

A inserção do Brasil no mercado internacional que exigem alimentos de maior qualidade e segurança alimentar tornou-se inexpressiva em função da falta de certificação e protocolos que atestem a origem e os procedimentos adotados em sua produção. Isto se deve a exigência de certificação ou protocolo de garantia de qualidade que obriga o produtor a atender vários critérios, entre as quais: (*i*) boas práticas agrícolas; (*ii*) gestão do meio ambiente; (*iii*) relações trabalhistas; (*iv*) processos de pós-colheita e acondicionamento dentre outros (ABRAFRUTAS, 2021; COSTA, 2016).

Logo, diante da falta de preparo e capacidade de adequação as exigências do mercado internacional tanto por parte do produtor quanto pela falta de políticas públicas voltadas para o fortalecimento de ações que incentivem a produção de alimentos mais saudáveis e seguros que associado à falta de exigências e de uma legislação mais restritivas, adota-se práticas fundamentadas no uso abusivo de pesticidas já relatados em diferentes estudos realizados no país (GOMES et al., 2021, PANIAGUA, 2021).

Moreno e colaboradores (2012) avaliaram a presença de maléico hidrazida (MH) em amostras de alho, sendo encontrado resíduos abaixo da concentração (15 mg kg^{-1}). estabelecida por organizações internacionais.

Oliveira, Pacheco e Sherer (2016) monitoraram resíduos dos pesticidas flutriafol e piraclostrobina em culturas de cafés verdes. Neste trabalho analisou-se mais de 10 mil amostras, sendo que 1200 amostras apresentaram concentrações de flutriafol acima do estabelecido pela legislação e somente 15 amostras apresentaram resíduos de piraclostrobina acima de 10 μg kg^{-1}.

Vilca e colaboradores (2017) avaliaram a presença do pesticida endosulfan-1-sulfato em 36 amostras de morango na cidade de Piracicaba/SP, sendo que o pesticida foi detectado em seis das amostras avaliadas nas concentrações de 3 a 20 μg Kg^{-1}.

Souza e colaboradores (2019) avaliaram o comportamento de dissipação dos pesticidas difenoconazol e linuron em lavouras de cenouras. As amostras foram expostas a uma, duas e cinco vezes a dose recomendada destes pesticidas na cultura da cenoura. O tempo de meia vida para degradar os pesticidas variaram de 2,4 a 3, 6 dias para difenoconazol e de 7,5 a 10,5 dias para linuron. No final do intervalo da pré-colheita, as amostras de cenouras tratadas com doses cinco vezes superiores a recomendada, foram consideradas impróprias para consumo, não sendo identificado nenhum produto de degradação proveniente dos pesticidas.

Mello e colaboradores (2020) avaliaram a presença do pesticida endosulfan (proibido no Brasil desde o ano 2010) na cultura da alface crespa, sendo determinado concentrações que variaram de 0,007 a 0,018 μg kg^{-1}.

Moura e colaboradores (2020) avaliaram três pesticidas (acefato, clorpirifós e ciazofamida) utilizados na cultura do tomate. Os experimentos foram realizados em

amostras resultantes das cascas, sendo determinados e quantificados a 0,86; 0,96 e 0,23 mg L^{-1}, respectivamente, para acefato, clorpirifós e ciazofamida no final da pré-colheita do tomate.

Rezende e colaboradores (2020) investigaram a presença do herbicida paraquate em maçãs do tipo Gala, Fuji, Argentina e Verde. As amostras foram avaliadas com ou sem a casca de cada tipo de maçãs, sendo observado que as amostras com cascas apresentavam maior concentração do herbicida em todos os tipos de maçãs, sendo: (*i*) verde (0,012 e 0,018 mg kg^{-1}); (*ii*) gala (0,010 e 0,012 mg kg^{-1}); (*iii*) Argentina (0,012 e 0,026 mg kg^{-1}) e (*iv*) Fuji (0,039 e 0,056 mg kg^{-1}). No entanto, a amostra do tipo Argentina com casca (0,026 mg Kg^{-1}) estaria aprovada segundo os limites estabelecidos pela ANVISA. Já o tipo Fuji sem casca (0,039 mg kg^{-1}) estaria aprovada segundo a ANVISA e com casca (0,056 mg kg^{-1}) estaria reprovada tanto na ANVISA quanto na Comissão Européia.

Gomes e colaboradores (2021) avaliaram a presença dos pesticidas azoxistrobina, difenoconazol e propilconazol na polpa da banana, sendo detectados resíduos destes pesticidas em um intervalo de concentração de 0,05 – 2,00 mg kg^{-1}.

Portanto, além da detecção e quantificação de resíduos de inúmeros pesticidas em diferentes culturas, testes de toxicidade já foram relatados por trabalhos realizados no Brasil com inúmeros organismos testes de diferentes níveis tróficos da cadeia alimentar, conforme apresentado e descrito no tópico posterior.

3 | TOXICIDADE

Os testes de toxicidade são ensaios laboratoriais realizados sob condições experimentais especificas e controladas, utilizadas para mensurar a toxicidade de substâncias em diferentes organismos-testes. Os efeitos tóxicos produzidos são observados e quantificados, porém estes testes não permitem inferir uma resposta absoluta sobre os riscos associados à saúde humana, visto que é muito difícil extrapolar tais resultados e mesmo tentar correlacionar resultados de toxicidade entre diferentes espécies (COTTA; LEMOS; LIMA, 2020; RIBEIRO et al., 2020.

Vieira e colaboradores (2016) avaliaram a toxicidade dos pesticidas bentazon e o carbofurano utilizados na cultura do arroz. Os testes toxicológicos foram realizados com plantas, tendo apresentado maior toxicidade para o pesticida bentazon. No entanto, não apresentou risco ecológico em função do valor de EC_{50} cuja maior concentração no ambiente é 37 vezes inferior em relação a concentração para EC_{50}.

Queiroz e colaboradores (2018) avaliaram a toxicidade em termos de EC_{50} para clorpirifós, etion e triazofos, apresentando valores superiores a EC_{50} para invertebrados aquáticos. Já o pesticida ametrina e diuron apresentaram valores superiores de EC_{50} para algas.

Chen e colaboradores (2020) avaliaram a toxicidade dos fungicidas azoxistrobina e o

tiofanato-metila, utilizados na cultura do mamão papaya no combate ao fungo *Lasiodiplodia theobromae* responsável por causar a o apodrecimento do caule do mamoeiro. O azoxistrobina apresentou um EC_{50} de 0, 36 a 364,24 μg L^{-1}, apresentando uma frequência de valores que constituem uma curva multimodal o que indica uma sensibilidade reduzida ao fungicida avaliado. Já em ensaios de genotoxicidade, foram obtidos fragmentos dos genes da β-tubulina (751 pb) e citarabina (687 pb) que apresentaram resitência ao tiofanato-metilico e sensibilidade reduzida à azoxistrobina, sendo verificado uma mutação correspondente a E198K no fragmento β-tubulina e resistência em todos os isolados do tiofanato-metil.

Mello e colaboradores (2020) avaliaram a toxicidade do pesticida endosulfan (proibido no Brasil desde o ano de 2010) na espécie Zebrafish (*Danio rerio*). Ao se utilizar concentrações abaixo do índice de ingestão diário estabelecido pela ANVISA, o pesticida apresentou elevada toxicidade para Zebrafish, entre os efeitos observados estavam: (*i*) surgimento de edemas de pericárdio e no saco vitelino; (*ii*) deformação no esqueleto; e (*iii*) retardo na eclosão dos embriões de Zebrafish.

Destro e colaboradores (2021) avaliaram a toxicidade da atrazina (ATZ) em diferentes concentrações para espécie de peixe tetra de cauda amarela (*Astyanax altiparanae*). Neste estudo a espécie de peixe foi exposta durante 30 dias a uma formulação comercializada de ATZ, avaliando-se diferentes parâmetros. Os individiduos adultos foram expostos a baixas concentrações de ATZ (0; 0,5; 1,0; 2,0 e 10 μg L^{-1}). Os resultados apontam para: (*i*) diminuição das atividades nas branquias em todos os grupos avaliados; (*ii*) aumento da peroxidação lipidica, no fígado em peixes que foram expostos as concentrações de 1,0 e 2,0 μg L^{-1} de ATZ; (*iii*) aumento da congestão vascular e infiltração de leucócitos em organismos expostos, respectivamente, a 1,0 e 10 μg L^{-1} de ATZ e (i*v*) o diâmetro dos hepatócitos sofreram uma diminuição de tamanho das células em todos os grupos expostos a ATZ.

4 I CONCLUSÕES

A agricultura moderna, já praticada em quase todo o mundo, busca produzir alimentos mais saudáveis, que conferem maior segurança aos consumidores e que seja produzido por práticas ecologicamente mais corretas e sustentáveis. Logo, a agricultura brasileira precisa passar por profundas mudanças e reformas, a começar: (*i*) pela mudança da legislação que leve em consideração o conhecimento cientifico que comprova os efeitos deléterios aos diferentes organismos expostos; (*ii*) adoção de práticas agrícolas mais sustentáveis; (*iii*) investimento maciço em ciencia e tecnologia, visto que o Brasil possui centros de pesquisas e material humano altamente qualificado e (*iv*) criação de políticas públicas que viabilize informação, formação e assitência técnica a agricultores. para pequenos agricultores em especial a agricultura familiar.

REFERÊNCIAS

Agencia Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Disponível em: https://www.dw.com/pt-br/brasil-ainda-usa-agrot%C3%B3xicos-j%C3%A1-proibidos-em-outros-pa%C3%ADses/a-18837979 Acesso em: 20/01/2021

Associação Brasileira dos Produtores Exportadores de Frutas e Derivados (ABRAFRUTAS). Disponível em: https://abrafrutas.org/2020/09/23/dados-de-exportacao-do-1a-semestre-de-2020/ Acesso em: 20/01/2021.

BORTONCELLO, L. G. P.; BRASIL, D. R. The Agro is not pop, it isn't tech, iti is not all: the poison draft Bill (PL) nº 6.299/2002 and the social environmental setback. **Revista Catalana de Dret Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 1-2, 2020.

CHEN, F. et al. Reduced sensitivity of azoxystrobin and thiophanate-methyl resistance in *Lasiodiplodia theobromae* from papaya. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 162, p. 60-68, 2020.

COSTA, J. E. B. **A Exportação Brasileira de Frutas Frescas: Desafios e Soluções.** Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil (CNA), p. 1-4, 2016. Disponível em: https://www.cnabrasil.org.br/assets/arquivos/artigostecnicos/artigo-27_0.80186300%201514912075.pdf Acesso em: 20/01/2021.

COTTA, J. A. de O.; LEMOS, G. S.; LIMA, E. N. Ecotoxicological tests of diesel contaminated soil subjected to degradation by Eisenia fétida. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 2, p. e106922122, 2020.

DESTRO, A. L. F. et al. Effects of subchronic exposure to environmentally relevant concentrations of the herbicide atrazine in the Neotropical fish *Astyanax altiparanae*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 208, p. 11601, 2021.

GOMES, H. O. et al. Statistical evaluation of analytical curves fro quantification of pesticides in bananas. **Food Chemistry**, v. 345, p. 128768, 2021.

GUARDA, P. M. et al. Assessment of Ecological Risk and Environmental Behavior of Pesticides in Environmental Compartiments of the Formoso River in Tocantins, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicolog**y, v. 79, p. 524-536, 2020.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatistica-IBGE. IBGE divulga estimativa da população do Brasil para 2020. Disponível em: https://www.agenciadenoticias.ibge.gov.br Acesso em : 18/01/2021

Instituto Humanistas Unisinos. **Afinal, o Brasil é o maior consumidor de agrotóxicos do mundo?** Disponível em: http://www.ihu.unisinos.br/78-noticias/590325-afinal-o-brasil-e-o-maior-consumidor-de-agrotoxico-do-mundo Acesso em: 20/01/2021

JARDIM, A. N. O. et al. Probabilistic dietary risk assessment of triazole and dithiocarbamate fungicides for the Brazilian population. **Food and Chemical Toxicology,** v.118, p. 317-327, 2018.

MELLO, G. G. et al. Avaliação do efeito da toxicidade de endosulfan residual quantificado em alface crespa (*Lactuca sativa var. crispa*) no desenvolvimento de embriões de Zebrafish (*Danio rerio*). **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 7, p. 46539-46548, 2020.

MORAES, R. F. **Agrotóxicos no Brasil: Padrões da regulação e prevenção da captura regulatória.** Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), 84 p., 2019.

MORENO, C. M. et al. Determination of maleic hydrazide residues in garlic bulbs by HPLC. **Talanta**, v.89, p. 369-376, 2012.

MOURA, A. C. M. et al. Rapid monitoring of pesticides in tomatoes (Solanum lycopersicum L.) during pre-harvest intervals by paper spray ionization mass spectrometry. **Food Chemistry**, v. 310, p. 125938, 2020.

OLIVEIRA, L. A.; PACHECO, H. P.; SCHERER, R. Flutriafol and pyraclostrobin residues in Brazilian green coffees. **Food Chemistry**, v. 190, p. 60-63, 2016.

QUEIROZ, V. T. et al. Environmental risk assessment for sustainable pesticide use in coffee production. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 219, p. 18-27, 2018.

REZENDE, R. A. E. et al. Quantitative determination of Paraquat in apples of Gala, Fuji, Argentina and Verde types. **Vigilância Sanitária debate**,v. 8,n. 1, p. 106-110, 2020.

RIBEIRO, M. S. et al. Total phenolics, toxicity and antimicrobial activity of the essential oil of the leaves of *Alpinia zerumbet* (Pers.) B.L. Burtt & R.M. Sm. **Research, Society and Development**, v. 9, n. 7, p. e953975253, 2020.

Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (SISAGUA) – Ministério da Saúde. Disponível em: http://sisagua.saude.gov.br/sisagua/paginaExterna.jsf Acesso em: 20/01/2021.

SOUZA, L. P. et al. Difenoconazole and linuron dissipation kinetics in carrots under open-field conditions. **Ecotoxicology and Environment Safety**, v. 168, p, 479-485, 2019.

VIEIRA, D. C. et al. Ecological risk analysis of pesticides used on irrigated Rice crops in southern Brazil. **Chemosphere**, v. 162, p.48-54, 2016.

VILCA, F. Z. et al. Analysis of organochlorine pesticide residues in strawberry by the QuEChERS method with CG Meed. **Revista Investigation Altoandin**., v. 19, n.1, p; 5-10, 2017.

CAPÍTULO 11

PRESENÇA DE COCAÍNA/CRACK, HORMÔNIOS E MICROPLÁSTICOS EM DIFERENTES MATRIZES AQUÁTICAS NO BRASIL E TOXICOLOGIA AOS ORGANISMOS EXPOSTOS

Data de aceite: 01/04/2021

Cleiseano Emanuel da Silva Paniagua
Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Uberlândia – Minas
http://lattes.cnpq.br/12970002659897780
https://orcid.org/0000-0003-3587-486X

RESUMO: Os contaminantes de interesse emergente (CIE) são substâncias que estão presentes em todos os ecossistemas, inclusive em locais onde não há evidências de atividades antrópicas. Isto sugere a grande mobilidade que estes poluentes possuem, podendo contaminar e se bioacumular em organismos de diferentes níveis tróficos. O presente trabalho objetivou-se apresentar e discutir a presença de drogas ilícitas, hormônios e microplásticos que estão sendo encontrados em diferentes compartimentos aquáticos no Brasil. Além disso, será apresentado estudos que comprovem a capacidade em afetar ou desencadear inúmeros efeitos deletérios, em especial a desregulação endócrina em diferentes organismos. O estudo destes CIEs são bem recente no Brasil no que se refere ao monitoramento, detecção, quantificação e efeitos toxicológicos, não se tendo ainda uma diversidade de estudos tanto de toxicidade aguda quanto crônica para drogas ilícitas e microplásticos. Já para os hormônios se conhece muitos efeitos resultantes da exposição aguda ou crônica em diferentes organismos, inclusive no ser humano. Casos de infertilidade, diminuição na produção de espermatozóides, atrofiação da genitália e feminização de diferentes espécies em organismos do sexo masculino. Nas mulheres, sabe-se que estas substâncias podem aumentar o número de incidência de câncer de mama, antecipação da primeira menstruação em adolescentes, desregulação do sistema reprodutivo, infertilidade entre outros. Neste sentido, pretende-se informar e alertar toda a sociedade em relação aos riscos que todos estão expostos, despertando a atenção para exigir dos governantes um posicionamento e atitudes para mudar ou minimizar os impactos decorrentes desta exposição silenciosa e onipresente nos diferentes compartimentos aquáticos em todas as regiões, estados e municípios. Para tanto, se faz necessário a reformulação da atual legislação brasileira que estabelece os padrões de qualidade para águas subterrâneas e superficiais destinadas ao abastecimento público, como sendo o primeiro passo a ser dado.

PALAVRAS-CHAVE: Desregulação endócrina, drogas ilícitas, toxicidade aguda e crônica, águas subterrâneas e superficiais.

PRESENCE OF COCAINE/CRACK, HORMONES AND MICROPLASTICS IN DIFFERENT AQUATIC MATRICES IN BRAZIL AND TOXICOLOGY TO EXPOSED ORGANISMS

ABSTRACT: Contaminants of emerging interest (CEI) are substances that are present in all ecosystems, including in places where there is no evidence of anthropogenic activities.This suggests the great mobility that these pollutants

have, which can contaminate and bioaccumulate in organisms of different thophic levels. The present work aimed to presente and discuss the presence of illicit drugs,hormones and microplastics that are being found in different aquatic compartments in Brazil. In addition, studies showing the ability to affect and trigger numerous deleterious effects, in particular endocrine disruption in different organisms. The study of these CEIs is very recent in Brazil with regard to monitoring, detection, quantification and toxicological effects, and there is still no diversity of studies on both acute and chronic toxicity for illicit drugs and microplastics. As for hormones, there are many effects resulting from acute or chronic exposure in different organisms, including in humans. Infertility cases, decreased sperm production, genital atrophy and feminization of different species in male organims. In women, it is known that these substances can increase the number of breast cancer, antecipation of the first menstruation in adolescents, deregulation of the reproductive system, infertility, among others. In this sense, it is intended to inform and alert the entire society regarding the risks that everyone is exposed to, calling attention to requiring government officials to adopt a position in attitudes to change or minimize the impacts resulting from this silent and omnipresent exposure in different aquatic institutions in all regions, states and municipalities. Therefore, it is necessary to reformulate the current Brazilian legislation that establishes the quality Standards for groundwater and surface water destined for public supply, as the first step to be taken.
KEYWORDS: Endocrine dysregulation, illicit drugs, acute and chronic toxicity, groundwater and surface water.

1 I INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural de grande importância para todos os seres vivos, sendo o constituinte inorgânico mais abundante na matéria viva, componente de células e participando de processos biológicos. Embora 75% da superfície terrestre seja composta por água, a fração que corresponde a água doce é de somente 2,5%, dos quais: (*i*) 68,9% se encontram na forma de geleiras; (*ii*) 29,9% águas subterrâneas; (*iii*) 0,9% em solos e pântanos e (*iv*) apenas 0,3% na forma de rios e lagos que se encontram disponíveis para abastecimento público (CAMPESTRINI; JARDIM, 2017; FONTES et al., 2020).

Diante deste cenário, passou-se a discutir questões relacionadas à qualidade das águas que iriam muito além do que se conhecia em relação aos conceitos de parâmetros para qualidade de águas para fins potáveis ou não. A partir do inicio de 1990, com o aprimoramento e o desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de quantificar em níveis traços (μg a ng L^{-1}), passou a se identificar e quantificar substâncias que eram até então “invisíveis” ao conhecimento humano e consequentemente seus potenciais efeitos ecotoxicológicos tanto aos organismos da biota aquática quanto aos mais diversos ecossistemas do mundo. Estas substâncias foram denominados de Contaminantes de Interesse Emergente (CIE) (ÁLVAREZ- RUIZ; PICÓ, 2020; BOGER et al., 2021).

Os CIEs constituem-se em uma diversidade de classe de substâncias, entre as quais: (*i*) fármacos; (*ii*) pesticidas; (*iii*) retardantes de chamas bromados; (*iv*) corantes e conservantes; (*v*) surfactantes; (*vi*) metais tóxicos; (*vii*) drogas de abuso; (*vii*) hormônios;

(*viii*) produtos de higiene pessoal; (*ix*) microplásticos dentre outros (ÁLVAREZ- RUIZ; PICÓ, 2020; BOGER et al., 2021). Estes contaminantes chegam aos diferentes compartimentos aquáticos, conforme esquematizado na Figura 1.

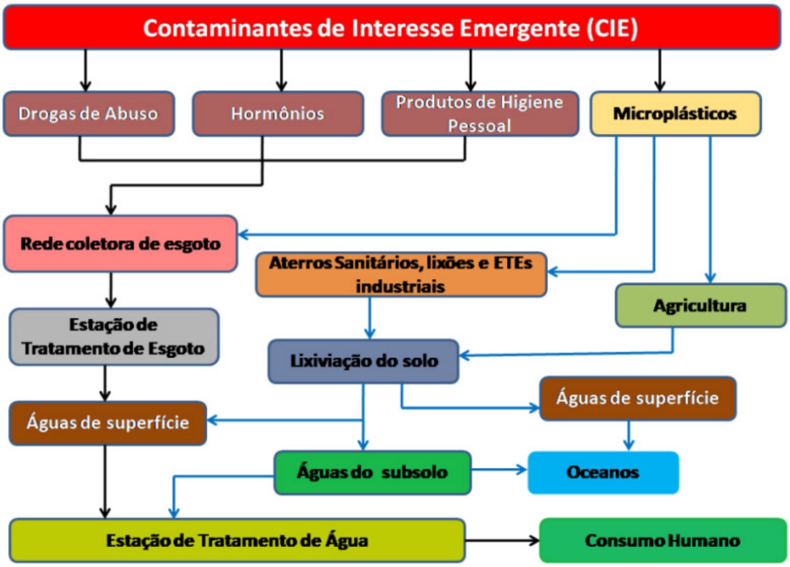


Figura 1: Possíveis rotas de entrada e distribuição de alguns CIE no ambiente

Fonte: O autor (2021).

Vários CIEs possuem a capacidade de atuar como disruptores endócrinos. Estes se constituem em um mecanismo de efeito relacionado ao funcionamento do sistema endócrino, podendo: (*i*) danificar ou alterar diretamente a função de um órgão endócrino; (*ii*) interagir com um receptor de hormônios; (*iii*) alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino entre outros (BARRA et al., 2020; CAMPOS; QUEIROZ; ROSTON, 2019; CHENG et al., 2020). Várias classes de substâncias podem atuar como um disruptor endócrino, conforme esquema na Figura 3.



Figura 3: algumas classes de substâncias que desregulam o sistema endócrino

Fonte: O autor (2021).

Entre as diferentes classes de substâncias que atuam como disruptores endócrinos, estão: (*i*) Drogas de abuso; (*ii*) hormônios e (*iii*) microplásticos que serão apresentados e abordados a seguir.

1.1 Drogas ilícitas

No Brasil o crescimento demográfico desordenado associado à falta de políticas públicas que possibilitem o acesso tanto a serviços públicos de qualidade quanto a oportunidade de geração de emprego e renda, aos jovens e adultos, vem desencadeando efeitos sociais adversos e levando parte da sociedade à marginalização e consequentemente o uso abusivo e indiscriminado de drogas ilícitas. Estas ações resultam em problemas de saúde pública, levando a dependência química, ao suicídio e homicídio de jovens e adultos (PEGOA et al., 2018). Diante deste contexto, a presença de drogas ilícitas em diferentes matrizes aquosas passou a ser identificadas com maior frequência em diferentes regiões do país (CAMPESTRINI; JARDIM, 2017; FONTES et al., 2020)

Fontes e colaboradores (2020) estudaram a presença de cocaína (COC) e benzoilecgonina (BE) em água do mar e em sedimentos na zona costeira da Baía de Santos/SP. Os estudos apontaram a presença de COC (de 0,00191 a 0,0125 μg L^{-1}) e de BE (de 0,0099 a 0,0285 μg L^{-1}) em água do mar. Já nas amostras de sedimentos foi quantificado apenas a presença de COC (de 0,94 a 46,85 μg kg^{-1}).

Campestrini e Jardim (2017) avaliaram a presença de COC e de BE em águas superficiais e de torneira coletada em 22 pontos e 16 rios diferentes no estado de São

Paulo. Entre as 34 amostras de águas superficiais, foram encontradas BE em 94% destas em concentrações que variaram de 0,010 a 1,019 $\mu g\ L^{-1}$ de BE e de 85% para COC que variou de 0,006 a 0,062 $\mu g\ L^{-1}$. Já nas amostras de água de torneira, foi quantificado BE em 100% das amostras, cujas concentrações variaram de 0,010 a 0,652 $\mu g\ L^{-1}$ e para COC quantificou-se de 0,006 a 0,022 $\mu g\ L^{-1}$.

Observa-se que o monitoramento, detecção e quantificação de drogas ilícitas são bastante recentes no Brasil, colaborando para os poucos estudos que avaliem a toxicologia destas e de outras drogas nos diferentes organismos e ecossistemas (FELICE et al., 2019; MARANHO et al., 2017; SOUZA et al., 2019).

Souza e colaboradores (2019) estudaram a toxicidade da mistura crack-cocaína na taxa de fertilização e desenvolvimento embrionário-larval do ouriço do mar (*Echinometra lucunter*). Inicialmente, expôs-se a espécie a diferentes concentrações da mistura crack-cocaína (de 6,25 a 100 mg L^{-1}) em diferentes valores de pH (de 7,0 a 8,5). Para o teste de fertilização não houve diferenças significativas em relação à amostra padrão. Já os ensaios para embrião-larva, apresentou a redução pela metade da concentração efetiva (CE_{50}) em diferentes pHs (7,5; 8,0 e 8,5), respectivamente, 11,58; 10,57 e 58,83 mg L^{-1}. Em pH 7,0 foi observado tanto efeitos na taxa de fertilização quanto no desenvolvimento embrionário do ouriço do mar.

Felice e colaboradores (2019) avaliaram a exposição de *Daphnia magna* a duas concentrações de COC (0,05 a 0,5 $\mu g\ L^{-1}$), onde se avaliou os efeitos sobre o estado oxidativo (quantidade de espécies reativas de oxigênio, atividade de enzimas antioxidantes e desintoxicantes), a atividade de natação (em 7, 14 e 21 dias) e a taxa de reprodução durante 21 dias. Todas estas atividades avaliadas foram afetadas, demonstrando um potencial risco aos organismos da biota aquática.

Maranho e colaboradores (2017) avaliaram o efeito do crack no mexilhão marinho *Perna perna* em diferentes estágios de desenvolvimento (fertilização e desenvolvimento embrio-larval) desta espécie. Para os gametas e o desenvolvimento larval foram encontradas as concentrações: em 1 h (CI_{50} = 23,53 mg L^{-1}) e 48 h (CI_{50} = 16,31 mg L^{-1}), respectivamente. A maior concentração que não apresentou toxicidade aguda (MCTA) foi de 10 mg L^{-1} enquanto a menor concentração de efeito observado (MCEO) foi de 20 mg L^{-1}. Já em relação ao desenvolvimento embrionário-larval encontrou-se um MCTA de 0,625 mg L^{-1} e um MCEO de 1,25 mg L^{-1}. Efeitos citogenotóxicos foram evidenciados ao se expor mexilhões a concentrações de crack de 5 a 500 µg L^{-1}.

1.2 Hormônios

Os hormônios esteróides são uma classe de substâncias químicas com atividade farmacológica, de origem natural ou sintética, que podem ser divididos em três grandes grupos: (*i*) estrógenos (hormônios sexuais femininos-HSF); (*ii*) andrógenos (hormônios sexuais masculinos) e os (*iii*) progestógenos (hormônios da gravidez). Os HSF possuem a

propriedade de exercer efeitos no organismo, na reprodução, no crescimento dentre outras. Dentre os HSF, destacam-se: a estrona (E1), o β-estradiol (E2) e o estriol (E3) que são naturais e derivados do colesterol (presente no organismo humano) e o 17α-etinilestradiol que é um hormônio sintético (BARRA et al., 2020; CAMPOS; QUEIROZ; ROSTON, 2019; CHENG et al., 2020).

O E1 é o hormônio que predomina em mulheres na menopausa; o E2 tem a função de regular o ciclo menstrual; o E3 é sintetizado pelo organismo durante a gravidez e o EE2 foi desenvolvido para fins clínicos de reposição hormonal e métodos contraceptivos. Devido a sua excreção pelo organismo, principalmente pela rede de esgoto domiciliar, estas substâncias vem sendo encontradas com maior frequência e concentração em águas superficiais, visto que os processos convencionais de tratamento de água e esgoto não foram projetos para remover estes CIEs. Além disso, os hormônios possuem alta lipofilicidade e apresentam resistência a degradação, possuindo um enorme potencial para adentrar na cadeia alimentar e ser transportado para locais onde há pouca ou nenhuma presença humana (PUSCEDDU et al., 2019; SILVA; MARQUES; GARCIA, 2019).

A literatura já registra vários estudos que comprovam os efeitos deletérios a saúde humana, tais como: (*i*) diminuição da quantidade de espermatozóide; (*ii*) aumento da incidência de câncer de mama em mulheres e (*iii*) anormalidades no sistema reprodutivo humano. Em outros animais, verificaram-se diferentes efeitos, a saber: (*i*) feminização e reversão sexual da espécie de peixe; (*ii*) inibição do crescimento testicular e espermatogênese, decréscimo da capacidade de fertilização dos ovos em função da redução da produção dos hormônios sexuais masculino e alteração no comportamento reprodutivo em crocodilos, animal que possui o sistema endócrino mais semelhante a espécie humana (CHENG et al., 2020; PONTELLI et al., 2020).

Sendo assim, os hormônios se constituem em uma das principais classes de CIE que podem afetar o sistema endócrino de vários organismos, sendo denominadas de desreguladores endócrinos (DEs), que se constitui na interferência (de síntese, secreção, transporte, recepção, ação ou eliminação) dos hormônios de organismos, inclusive do homem (GRACELI et al., 2020; PONTELLI et al., 2020;), sendo representado na Figura 3.

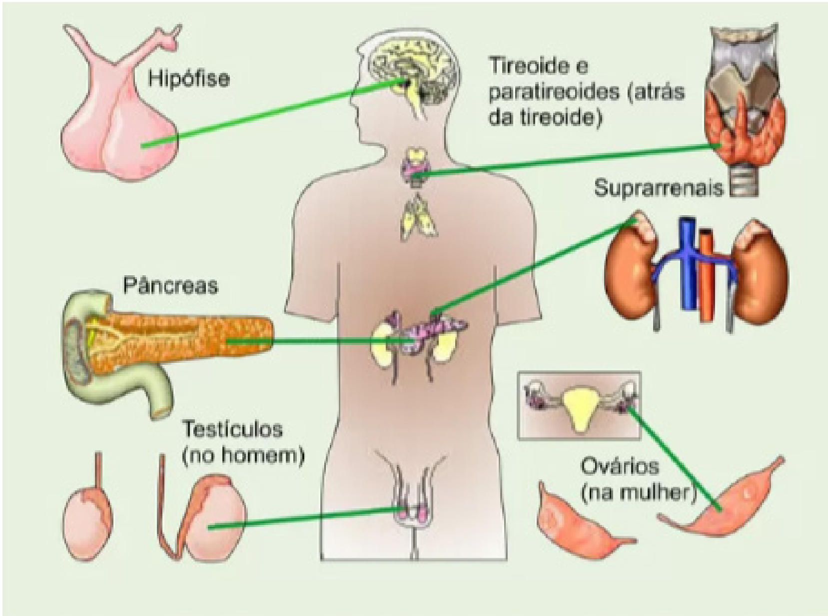


Figura 3: Sistema endócrino humano (masculino e feminino)

Fonte: Acerto do autor (2021).

Diante desta real ameaça que os hormônios podem conferir a organismos de diferentes ecossistemas, vários trabalhos recentes foram encontrados na literatura que reportam a presença destes CIEs em diferentes matrizes aquosas no Brasil (PINHEIRO et al., 2015; PUSCEDDU et al., 2019; TEIXEIRA et al., 2017).

Pinheiro e colaboradores (2015) avaliaram e quantificaram a presença de hormônios em águas de escoamento superficial e de drenagem provenientes de aplicação de dejetos suínos em solo no município de Blumenau/SC. Os hormônios avaliados foram a estrona, estradiol e 17α-etinilestradiol, sendo encontrados 733,6 $\mu g\ L^{-1}$ de estrona em águas de escoamento de drenagem e 235,4 $\mu g\ L^{-1}$ de 17α-etinilestradiol, não sendo quantificado o estradiol.

Teixeira e colaboradores (2018) estudaram a presença de hormônios em efluente proveniente de uma estação de tratamento de esgoto no município de Lorena/SP, sendo encontrados e quantificados: a estrona (5,06± 3,37 $\mu g\ L^{-1}$), 17β-estradiol (4,19± 3,53 $\mu g\ L^{-1}$), estriol (7,74± 3,95 $\mu g\ L^{-1}$), 17α-etinilestradiol (2,55± 2,16 $\mu g\ L^{-1}$).

Pusceddu e colaboradores (2019) avaliaram a presença de hormônios no sistema estuarino de Santos e São Vicente/SP. Em todos os locais amostrados foram encontrados: estriol (de 20,9 a 694,2 $\mu g\ kg^{-1}$), 17β-estradiol (23,9 $\mu g\ kg^{-1}$) e 17α-etinilestradiol (86,3 $\mu g\ kg^{-1}$). Estas concentrações de hormônios podem estar relacionadas a um emissário de esgoto doméstico.

Além da detecção e quantificação de diferentes hormônios nos diversos compartimentos aquáticos do Brasil existem estudos apontando os efeitos deletérios e ecotoxicológicos em organismos de diferentes espécies, inclusive para o ser humano (SILVA; MARQUES; GARCIA, 2019; WEBER et al., 2017).

A primeira observação de efeitos deletérios na saúde humana em função do consumo de hormônios se deu entre os anos de 1940 a 1970 pela ingestão do dietilestilbestrol (DES) que foi um hormônio sintético utilizado para prevenir o aborto. No entanto, observou-se que as filhas das mulheres que utilizaram o DES apresentaram um aumento de casos de câncer no sistema reprodutivo. Além disso, ocasionou a adenocarcinoma (tumor maligno proveniente de células glandulares epiteliais e secretoras) de células da vagina (BERGMAN et al., 2013).

Weber e colaboradores (2017) avaliaram a capacidade de desregulação endócrina dos hormônios estradiol, estrona e estriol na reprodução do peixe lambari (*Astyanax rivularis*) na cabeceira da bacia do rio São Francisco em Minas Gerais. Os resultados apontaram: 0,2; 0,25 e 0,2 μg L^{-1}, respectivamente, para estradiol, estrona e estriol. Estes hormônios juntamente com outros CIEs, aumentaram a proporção de espécies do sexo feminino, elevou o nível de vitelogenina no fígado de peixes machos. Houve diminuição do fator de crescimento e produção de espermatozóides em machos.

Campos e colaboradores (2018) os efeitos resultantes da mudança de taxas hormonais no peixe *Epinephelus marginatus* em função da exposição ao derramamento de óleo (rico em hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - PAH). Observou-se que a exposição subletal in vivo (96 h) a um tipo de PAH em duas concentrações (0,1 e 1,0 mg L^{-1}) desencadeou aumento na área dos hepatócitos, os níveis de 17β – estradiol e de testosterona não foram afetados no plasma ou no teste *in vitro.* No entanto, os PAH podem interromper a produção de esteróides na fase de desenvolvimento do peixe, causando disfunções durante a mudança de sexo e maturidade das gônadas e afetando o desenvolvimento dos ovários devido à diminuição do 11-cetotestosterona.

1.3 Microplásticos

Dentre a diversidade de resíduos lançados no ambiente, os plásticos têm chamado a atenção em função de sua maior produção e consumo nos últimos anos, resultando em sua onipresença nos diversos ecossistemas do mundo. De 1964 a 2016 a produção de plástico saltou de 15 para 322 milhões de toneladas. Estes materiais ao serem expostos a condições diversas e interagindo com o ambiente, sofrem fragmentações originando os microplásticos (MORAIS et al., 2020; OLIVATTO et al., 2019).

Estes poluentes foram observados no ambiente a partir de 1970, vindo a receber a denominação de “microplásticos” somente a partir de 2004 com o trabalho de Thompson e colaboradores (2004). Os microplásticos (MPs) constituem-se em um grupo de plásticos com tamanho inferior a 5,0 mm. Além disso, estes materiais possuem: (*i*) grande tempo

de permanência no ambiente; (*ii*) lenta degradação e alteração de sua forma; (*iii*) alta capacidade de redução de tamanho e (*iv*) elevada capacidade de agregar ou liberar outros poluentes de natureza orgânica ou inorgânica no ambiente (MORAIS et al., 2020; OLIVATTO et al., 2019).

Em função destas e de outras propriedades, os MPs vem ganhando maior atenção e investigação por parte da comunidade cientifica devido à grande potencialidade que vem demonstrando de alterar a biota aquática e os diferentes ecossistemas oceânicos de todo o mundo (NETO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). No Brasil, estudos recentes, apontam a presença dos MPs em diferentes sistemas aquáticos e em várias regiões do país (CASTRO et al., 2020; MORAIS et al., 2020), conforme Tabela 1:

Descrição/Observação	**Cidade/Estado**	**Referência**
Avaliação e distribuição de microplásticos em águas superficiais e em sedimentos de locais de cultivo e extração de mexilhões. Os microplásticos representaram 83% dos resíduos coletados, com maior concentração média (138,41 itens kg^{-1}) em sedimentos da praia. Sendo identificado: polietileno de alta densidade (38%), polipropileno (21%) e estreno (10%) foram os polímeros mais frequentes.	Niterói/RJ	[CASTRO et al., 2020]
Ingestão de microplásticos (MP) pela anêmona marinha *Bunodosoma cangicum.* A partir da extração da cavidade gastrovascular, identificou-se 139 itens de MPs, sendo encontrado em 68 indivíduos. Os principais polímeros identificados foram: polietileno tetraftalato, polipropileno, poliamida, poliuretano, pilictileno, acrilonitrilc butadieno estireno, poliestireno e rayon. Os estudos demonstram que locais mais urbanizados e populosos são mais propícios a ingestão de MPs.	Manaus/AM	[MORAIS et al., 2020]
As amostras de microplásticos (MP) foram caracterizadas e sua composição química identificada por espectroscopia de infravermelho, que identificou os polímeros polietileno e polipropileno com granulometria ≤ 1 mm, sendo as partículas mais abundantes na amostragem. O total de MPs variou de 1,40 a 21,3 partículas m^{-3}.	Baia de Guanabara/RJ	[OLIVATTO et al., 2019]
As amostras eram constituídas por fibras sintéticas provenientes das redes de pesca que representaram 77% do microplásticos nas amostras. Além disso, as micrografias obtidas revelaram a presença de bactérias e esporos de fundos adsorvidos nas fibras.	Baia de Vitória/ES	[NETO et al., 2019]
As amostras de microplásticos foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT- IR). Grande quantidade de coliformes foram encontradas aderidas nos MPs. 44 cepas bacterianas foram confirmadas por PCR como do tipo *Escherichia Coli* e 59 cepas de bactérias da espécie *Vibrio spp* (sendo que doze cepas foram identificadas, como: *Vibrio cholerae [6]*, *Vibrio vulnificus [5]* e *Vibrio mimicus [1]*). Estes resultados comprovam que os MPs podem atuar como um substrato para biofilmes bacterianos.	Baia de Guanabara/RJ	[SILVA et al., 2019]

Tabela 1: detecção e identificação de microplásticos em ambientes aquáticos

Fonte: O autor (2021).

Além da contaminação da biota aquática, conforme apresentado por estudos na Tabela X, Os MPs vêm desencadeando inúmeros efeitos toxicológicos em diferentes organismos da biota aquática (ARIAS-ANDRES et al., 2018; JIN et al., 2018).

Jin e colaboradores (2018) avaliaram os efeitos desencadeados no intestino da espécie de peixe zebrafish frente à exposição ao MP poliestireno. Os organismos foram expostos durante 14 dias a diferentes concentrações e tamanho do MP (de 100 a 1000 $\mu g\ L^{-1}$), os bacteriodetes e proteobactéria diminuíram significativamente. Já a presença de firmicutes aumentou no intestino do peixe nos diferentes tamanhos do poliestireno. Além disso, os resultados apontaram que o MP pode induzir a disbiose e inflamação no intestino do peixe zebrafish.

Arias-Andres e colaboradores (2018) avaliaram a capacidade dos microsplásticos se constituírem em um biofilme e na capacidade de troca de genes em bactérias levando a resistência ao antibiótico trimetoprima a partir da espécie *Escherichia coli*. Os resultados apontam a transferência horizontal de genes em habitats onde existem comunidades microbianas e que a resistência ao antibiótico pode vir a desencadear a evolução de bactérias aquáticas, podendo representar um enorme risco a saúde humana.

Murphy e Quinn (2018) estudaram o efeito dos MPs em comunidades planctônicas da espécie *Hydra attenuata*, a qual foi exposta a flocos de polietileno em diferentes concentrações (0,01; 0,02; 0,04; 0,08 $g\ mL^{-1}$) em 3, 24, 48 e 96h apresentando mudanças significativas tanto na reprodução quanto na morfologia da *Hydra attenuata*.

2 I CONCLUSÃO

Este trabalho possibilitou ter uma noção e consequentemente uma visão da real ameaça que estes poluentes podem desencadear tanto em organismos da biota aquática, quanto de outros ecossistemas pelo planeta e que muitos problemas que foram gerados deve-se, principalmente, pelo estilo de vida que a sociedade “moderna” vem construindo e afetando cada vez mais o meio ambiente, tendo seus efeitos voltados a fim de afetar e prejudicar a existência de várias espécies de organismos, inclusive a humana. Além disso, as drogas ilícitas e os microplásticos são ainda muito recentes e consequentemente não se pode inferir a real dimensão que estes poluentes podem afetar o meio ambiente.

Logo, se faz necessário avaliar o atual estilo de vida da sociedade e propor uma legislação que regulamente a presença destes contaminantes em águas para fins potáveis e a mudança de paradigma em relação ao estilo de vida da atual sociedade.

REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ- RUIZ, R.; PICÓ, Y. Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 25, p. e00082, 2020.

ARIAS-ANDRES, M. et al. Microplastic pollution increases gene exchange in aquatic ecosystems. **Environmental Pollution**, v.237, p. 253-261, 2018.

BARRA, R. O. et al. Integrated approaches for detecting the occurrence and effects of endocrine disrupting substances in surface Waters. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 18, p. 20-22, 2020.

BERGMAN, A. et al. State of the science of endocrine disrupting chemicals 2012: an assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme and World Health Organization. **World Health Organization**, 2013.

BOGER, B. et al. Occurrence of antibiotics and antibiotic resistant bactéria in subtropical urban Rivers in Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p.123448, 2021.

CAMPESTRINI, I.; JARDIM, W. F. Occurrence of cocaine and benzoylecgonine in drinking and source water in the São Paulo State region, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 374-380, 2017.

CAMPOS, J. M.; QUEIROZ, S. C. N.; ROSTON, D. M. Removal of the endocrine disruptors ethinyl estradiol, bisphenol A, and levonorgestrel by subsurface construced wetlands. **Science of the Total Environment**, v. 693, p.133514, 2019.

CAMPOS, M. F. et al. Endocrine disruption of phenanthrene in the protogynous dusky grouper *Epinephelus marginatus* (Serranidae: Perciformes). **General and Comparative Endocrinology**, v. 257, p. 255-263, 2018.

CASTRO, R. O. et al. Spatio-temporal evaluation of macro, meso and microplastics in surface Waters, bottom and beach sediments of two embayments in Niterói, RJ, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 160, p. 111537, 2020.

CHENG, D. et al. A critical review on antibiotics and hormones in swine wastewater: Water pollution problems and control approaches. **Journal of Hazardous Materials**, v. 387, p.121682, 2020.

FELICE, B. et al. Biochemical and behavioral effects induced by cocaine exposure to *Daphnia magna*. **Science of the Total Environment**, v. 689, p. 141-148, 2019.

FONTES, M. K. et al. Mussels get higher: A study on the occurrence of cocaine and benzoylecgonine in seawater, sediment and mussels from a subtropical ecosystem (Santos Bay, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. XX, P. XX-XX, 2020.

GRACELI, J. B. et al. The impact of endocrine-disrupting chemical exposure in the mammalian hypothalamic-pituitary axis. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 518, p. 110997, 2020.

JIN, Y. et al. Polystyrene microplastic induce microbiota dybiosis and inflammation in the gut of adult zebrafish. **Environmental Pollution**, v. 235, p. 322-329, 2018.

MARANHO, L. A. et al. Exposure to crack causes adverse on marine *mussels Perna perna*.**Marine Polllution Bulletin**, v. 123, p. 410-414, 2017.

MORAIS, L. M. S. et al. The sea anemone *Bunodosoma cangicum* as a potential biomonitor for microplastics contamination on the Brazilian Amazon coast. **Environmental Pollution**, v. 265, p. 114817, 2020.

MURPHY, F.; QUINN, B. The effects of microplastic on freshwater *Hydra attenuata* feeding, morphology & reproduction. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 487-494, 2018.

NETO, J. A. B. et al. Microplastics and attached microorganisms in sediments of the Vitória bay estuarine system in SE Brazil. **Ocean and Coastal Management**, v. 169, p. 247-253, 2019.

OLIVATTO, G. P. et al. Microplastic contaminationin surface Waters in Guanabara Bay, Rio de Janeiro. **Marine Pollution Bulletin**, v. 139, p. 157-162, 2019.

OLIVEIRA, C. W. S. et al. Food ecology and presence of microplastic in the stomach content of neotropical fish in na urban river of the upper Paraná River Basin. **Ambiente & Àgua – An interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 15, n. 4, p. e2551, 2020.

PEGOA, A. M. F. et al. Cocaine toxicological findings in cases of violent death in Sao Paulo city – Brazil. **Journal of Forensic and Legal Medicine**, v. 60, p. 3-8, 2018.

PINHEIRO, A. et al. Veterinary antibiotics and hormones in water from areas given applications of pig slurry. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.20, n. 3, p. 639-646, 2015.

PONTELLI, R. C. N. et al. Endocrine disrupting chemicals associated with dry eye syndrome. The Ocular Surface, v.18, p. 487-493, 2020.

PUSCEDDU, F. H. et al., Estrogens levels in surface sediments from a multi-impacted Brazilian estuarine system. **Marine Pollution Bulletin**, v. 142, p. 576-580, 2019.

SILVA, L. O.; MARQUES, P. M.; GARCIA, G. P. P. Estrogens in the environment: their effects on human health and aquatic biota. **Sustentare**, v. 3, n.1, p. 75-92, 2019.

SILVA, M. M. et al. Dispersal of potentially pathogenic bactéria by plastic debris in Guanabara Bay, RJ, Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 561-568, 2019.

SOUZA, L. S. et al. Harmful effects of cocaine by product in the reproduction of sea urchin in different ocean acidification scenarios. **Chemosphere**, v. 236, p. 124284, 2019.

TEIXEIRA, R. B. et al. Determination of estrogenic hormones in sewage and effluent of a decentralized sewage treatment plant by activated sludge. **Ambiente & Água –An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 13, n. 2, p.e2059, 2018.

THOMPSON, R. C. et al. Lost at sea: where is all the plastic? **Science**, v. 304, n. 5672, p. 838, 2004.

WEBER, A. A. et al. Reproductive effects of oestrogenic endocrine disrupting chemicals in Astyanax rivularis inhabiting headwaters of the Velhas River, Brazil. **Science of the Total Environmental**, v. 592, p.693-703, 2017.

CAPÍTULO 12

CAFEÍNA, UM MARCADOR ANTROPOGÊNICO DE POLUIÇÃO AMBIENTAL – REVISÃO

Data de aceite: 01/04/2021

Data de submissão: 23/01/2021

Ismael Laurindo Costa Junior
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Medianeira
Medianeira – PR
http://lattes.cnpq.br/8830429960630659

Christiane Schineider Machado
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava– PR
http://lattes.cnpq.br/1208012079632591

Adelmo Lowe Plestch
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Santa Helena
Santa Helena– PR
http://lattes.cnpq.br/1731491755917260

Yohandra Reyes Torres
Universidade Estadual do Centro-Oeste
Guarapuava– PR
http://lattes.cnpq.br/9724560887352587

RESUMO: A ocorrência de poluentes emergentes é uma preocupação crescente no cenário ambiental, tendo em vista os riscos em potenciais sobre os ecossistemas. A grande variedade de substâncias enquadradas nesta categoria de microcontaminantes dificulta as ações de monitoramento individuais, com isso o emprego de marcadores de poluição antrópica vem sendo introduzido como indicadores diretos para algumas classes de poluentes como os fármacos. A utilização de uma substância como marcador químico é dependente de suas propriedades físico-químicas e a semelhança quanto às rotas de introdução e transporte nos compartimentos. Esteróis, hidrocarbonetos poliaromáticos e a cafeína figuram entre os principais marcadores em estudo na atualidade. O monitoramento de micropoluentes relacionados a fármacos residuais tem incluído cafeína como indicador, pois além de fontes comuns, esta substância apresenta baixa degradabilidade e tempo de meia-vida adequado. A literatura atual tem reportado determinações de cafeína de maneira prioritária para águas superficiais, no entanto, também são verificados estudos em lodos de esgoto e sedimentos. O repertório analítico empregado é baseado em técnicas de extração em fase sólida ou líquido-líquido combinado às cromatografias líquida ou gasosa com diferentes métodos de detecção. Em linhas gerais, o emprego da cafeína como marcador antrópico de poluição tem se mostrado efetivo, porém ainda existe a necessidade de estudos mais aprofundados em ambientes tropicais para detalhamento de seu transporte e partição nos compartimentos ambientais e sobre a relação entre sua concentração e sua degradação no meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: Poluentes emergentes; Marcadores antrópicos de poluição; Fármacos; Monitoramento.

CAFFEINE, AN ANTHROPOGENIC MARKER FOR ENVIRONMENTAL POLLUTION - REVIEW

ABSTRACT: The occurrence of emerging pollutants is a growing concern in the environmental scenario, given the potential risks on ecosystems. The wide variety of substances classified in this category microcontaminants difficult individual monitoring actions, thus the use of anthropogenic pollution markers has been introduced as direct indicators for some pollutants classes as drugs. The use of a substance as a chemical marker is dependent on its physicochemical properties and the like as the routes of introduction and transport magazines. Sterols, polyaromatic hydrocarbons and caffeine are among the main markers studied today. Monitoring of micropollutants related to residual drugs has included caffeine as an indicator, as well as common sources, this substance has a low degradability and time suitable half-life. The current literature has reported caffeine determinations on a priority basis for surface water, however, they are also checked studies in sewage sludge and sediments. The repertoire is employed analytical techniques based on solid phase extraction or liquid-liquid or gas combined with liquid chromatography with various detection methods. In general, the caffeine job as pollution anthropic marker has been effective, but there is still a need for further studies in tropical environments for details of transport and partition in environmental compartments and on the relationship between concentration and degradation in environment.
KEYWORDS: Emerging Pollutants; anthropic markers of pollution; drugs; Monitoring.

1 | INTRODUÇÃO

Os estudos voltados ao impacto do desenvolvimento da sociedade sobre os ecossistemas consideram como marcador de poluição nesses ambientes os parâmetros convencionais como a matéria orgânica, nutrientes e microrganismos. Assim, com a implementação de políticas ambientais, instituindo a obrigatoriedade no tratamento de resíduos bem como o estabelecimento de teores máximos destas substâncias juntamente a outras características físico-químicas, acreditou-se que estas variáveis, quando monitoradas, eram capazes de traduzir a condição antropizada do meio ambiente, em especial do meio aquático (SAITO *et al*., 1984; VIDAL, DOMINI e CANALS, 2013).

Contudo, a crescente demanda por novos produtos e a expansão de áreas como a química e a farmacologia, resultaram nos últimos séculos em uma ampliação significativa no rol de compostos exógenos (não naturais) produzidos e consumidos em larga escala no mundo (RUNNQVIST *et al*., 2010). Estas substâncias passaram a fazer parte do meio onde são dispersas, seja pela atividade de descarte dos resíduos industriais, pela sobra eliminada nas excretas após administração nas terapias medicinais, ou ainda pelo uso desenfreado nos mais variados segmentos. Este comportamento é possível devido à complexidade estrutural desses compostos, o que propicia uma ocorrência recalcitrante nos ecossistemas (TAKAHASHI, KARRI e TANABE, 2014).

Tendo em vista este novo panorama, os parâmetros legalmente instituídos passam a não ter relevância exclusiva nas ações de monitoramento e controle ambiental. Estes

novos poluentes apresentam potencial mais efetivo nesta tarefa, sendo úteis na aferição da extensão da poluição ou por servirem de indicador ambiental para a ocorrência desta (GAVRILESCU *et al.*, 2015).

Nesta vertente, algumas substâncias de uso exclusivamente humano vêm sendo apontadas como marcadores antropogênicos de poluição. São compostos que não pertencem ao ambiente natural e sua inserção só é possível mediante a ocorrência de alguma rota de poluição proveniente de atividades humanas (BUERGE *et al.*, 2003). Um marcador antrópico de poluição não necessita apresentar efeito ecotoxicológico, basta estar presente no compartimento em estudo, pois sua ocorrência está associada a diversos outros compostos atualmente descritos na literatura como poluentes emergentes. Estes por sua vez, apresentam risco incerto e pouco esclarecido sobre a biota.

Neste sentido, são apresentados os principais marcadores antrópicos de poluição relatados na literatura atual, suas formas de utilização e potencialidades nas ações de monitoramento ambiental para poluentes emergentes, com ênfase na cafeína.

2 | MARCADORES ANTRÓPICOS DE POLUIÇÃO

Marcadores podem ser definidos como substâncias cujas estruturas estão ligadas a origens predefinidas. Devido a sua natureza podem gerar informações específicas difíceis de serem obtidas por outras aproximações. Compostos orgânicos relacionados estruturalmente a fontes biológicas específicas, utilizados como marcadores, podem ser denominados biomarcadores (EGANHOUSE, 1997).

Os marcadores podem ser divididos em duas categorias de acordo com o método de avaliação (CARREIRA *et al.*, 2001). Substâncias intencionalmente dispersadas através de rotas de entrada de poluentes como o esgoto doméstico, por exemplo, são denominados marcadores ativos. Neste grupo estão compostos radioativos e corantes. Os marcadores passivos são substâncias de ocorrência natural na fonte de poluição, tais como as bactérias do grupo coliforme, a amônia e a matéria orgânica biodegradável (STEBBING, 1992; CARREIRA *et al.*, 2001).

Os marcadores moleculares antropogênicos são compostos orgânicos introduzidos no ambiente através de atividades humanas relativamente recentes, portanto estão mais relacionados à contaminação ambiental (GLASSMEYER *et al.*, 2005; NAKADA *et al.*, 2008). Estes marcadores são divididos em dois grupos onde o primeiro é formado pelas substâncias sintéticas não naturais produzidas pelos seres humanos em suas atividades (herbicidas, hidrocarbonetos poliaromáticos, etc.), e o outro, por compostos cuja rota de dispersão passa pelo organismo humano, associados com os sistemas de águas e esgoto (esteróis fecais, fármacos, etc.) (GLASSMEYER *et al.*, 2005).

A seleção de um marcador molecular com a finalidade de obter informações sobre fonte, transporte ou concentração de outros contaminantes, deve considerar a similaridade

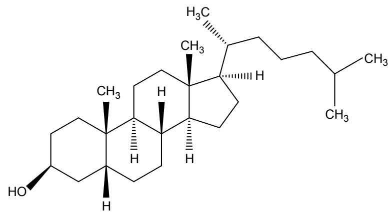
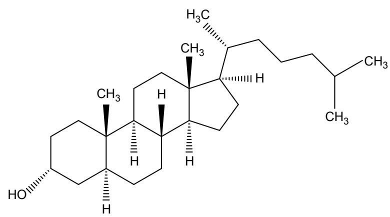
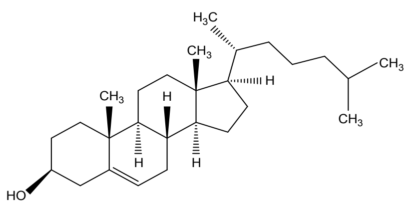
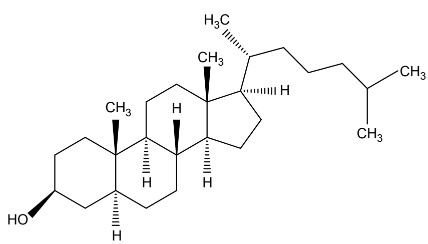
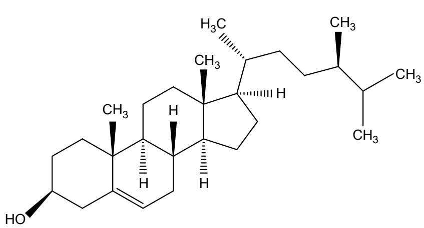
e/ou a diferença entre as propriedades físico-químicas dos mesmos. A propriedade mais importante que controla a concentração de poluente num ambiente aquático é a solubilidade, daí a relevância de se conhecer o coeficiente de partição (índice de hidrofobicidade), pois este orienta a matriz na qual o poluente se encontrará aportado (coluna de água ou sedimento) (EGANHOUSE, 1997).

Especificamente no ramo da poluição ambiental são considerados marcadores moleculares antropogênicos determinados compostos introduzidos no meio ambiente pela ação humana e que possuem algumas características: alta especificidade em relação à fonte, boa resistência à destruição pela atividade bacteriana e ampla distribuição na água e/ou no sedimento (EGANHOUSE, 1997; CARREIRA *et al.*, 2001). Além disso, o consumo regular e constante é mais um pré-requisito para um bom marcador, o que implica que os hábitos de consumo não mudam ou o composto não é extinto dentro dos próximos anos, etc. Finalmente, as quantidades presentes nas águas residuárias e nos ecossistemas deve ser suficiente para permitir a quantificação analítica após a diluição/dispersão no ambiente (BUERGE *et al.*, 2003; SAUVÉ *et al.*, 2012).

Os primeiros grupos investigados como traçadores de poluição decorrente de atividades humanas foram os esteróis e os hidrocarbonetos. Entretanto, pesquisas recentes vêm destacando a aminopropanona e a cafeína como marcadores muito promissores e efetivos (SINGH e GARDINALI, 2006; ROCKNE *et al.*, 2014; LYONS *et al.*, 2015).

2.1 Esteróis

Os esteróis são um grupo pioneiro e prioritário de substâncias cujo uso como marcador para poluição antrópica está relacionado com o lançamento de esgotos, devido a sua complexidade química e relação com esta matriz (ISOBE *et al.*, 2002; CAMPOS *et al.*, 2012). O estudo dos esteróis de natureza fecal tem se consolidado como uma forma alternativa de avaliação da poluição ambiental atrelada ao esgotamento sanitário. Esteróis e seus derivados, apesar de apresentarem uma grande variedade estrutural, possuem um esqueleto comum formado por 17 a 30 átomos de carbono e com 4 anéis condensados. A classificação é baseada nos grupos funcionais ligados a esta estrutura (RESENDE *et al.*, 2014). Os principais esteróis e suas fontes de contribuição são apresentados na Tabela 1.

Esterol	Descrição
Coprostanol 	Biomarcador fecal; Quantidade relativa indica contaminação fecal recente.
Epicoprostanol 	Presente em lodo de esgoto; Quantidade relativa de coprostanol sugere contaminação fecal antiga.
Colesterol 	Esterol mais onipresente; abundante no fito e no zooplâncton.
Colestanol 	Redução química do colesterol.
Campesterol 	Origem terrestre, tipicamente de plantas superiores.

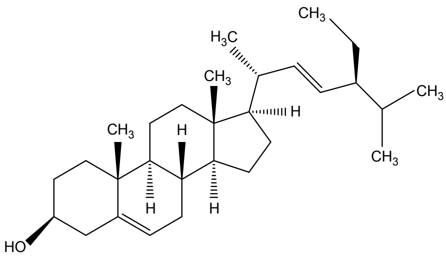
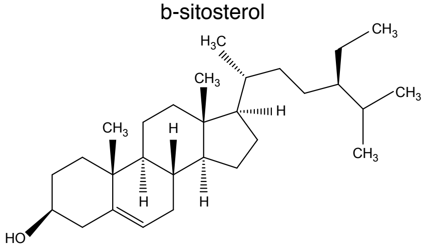
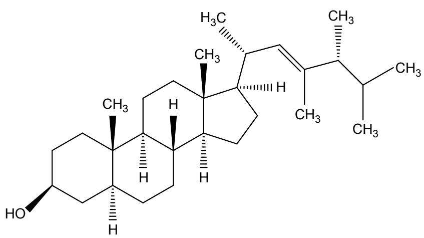
Estigmasterol 	Usualmente usado como esterol terrestre; plantas superiores.
b-sitosterol 	Usualmente usado como esterol terrestre; plantas superiores.
Dinosterol 	Derivado de dinoflagelados.

Tabela 1. Principais esteróis e suas possíveis fontes

Fonte: Adaptado de LEEMING *et al.*, (1998)

Este grupo de esteróis permite examinar o histórico de contribuições por esgoto em um corpo hídrico, bem como a sua distribuição e transporte no ambiente. Por isso são considerados uma forma de *fingerprint* para esta rota de inserção de micropoluentes devido à distribuição dos mesmos em fezes humanas e devido a sua persistência nos compartimentos.

Por serem pouco solúveis em água, os esteróis fecais tendem a se associar ao material particulado e a se acumular nos sólidos presentes nos esgotos e posteriormente nos grânulos de sedimentos através da adsorção, onde a degradação é muito lenta sob condições anóxicas.

Alguns dos esteróis detectados nos sedimentos podem ter sua origem em fontes naturais, como o dinosterol, colesterol, campesterol, β-sitosterol, colestanol, estigmasterol. Além daqueles de ocorrência natural, o coprostanol e o epicoprostanol, são considerados

esteróis fecais (PRATT *et al.*, 2008).

Dentre os esteróis encontrados nos compartimentos, o coprostanol e seu epímero, o epicoprostanol, são os principais empregados em estudos voltados ao monitoramento e dispersão da poluição por lançamento de esgotos, pois não são naturais nos sedimentos (MARTINS, VENKATESAN e MONTONE, 2003; REEVES e PATTON, 2005; MARTINS, FILLMANN e MONTONE, 2007; NORDIN e ALI, 2013).

O coprostanol é o esterol fecal predominante em excretas humanas, com isso, apresenta abundante ocorrência, tornando-se um biomarcador para avaliar e monitorar essa rota de poluição em ambientes aquáticos (STEFENS *et al.*, 2007; BATAGLION *et al.*, 2016). Apesar de ser considerado um marcador conservativo, uma vez que vai sendo acumulado em matrizes como sedimento, seu emprego ainda não é amplamente difundido por não ser diretamente associado ao risco à saúde (LEEMING *et al.*, 1998; ISOBE *et al.*, 2002).

Uma vez que o coprostanol tem sua origem não apenas no organismo humano, sua avaliação ocorre por meio de índices derivados da relação entre sua concentração e a de outros esteróis (CARREIRA *et al.*, 2001). A principal relação usada no estudo da presença de esgoto em ambientes aquáticos envolve o coprostanol e o epicoprostanol, pois os valores distinguem as fontes de esteróis (MARTINS, VENKATESAN e MONTONE, 2003).

Além disso, a relação entre a quantidade de coprostanol e os esteróis totais serve para a diferenciação de fontes naturais, quando apresenta valores elevados, e fontes antrópicas, quando observados baixos valores (VENKATESAN e KAPLAN, 1990). Apesar do emprego dos esteróis como biomarcadores ser uma prática implementada há várias décadas, seu uso continua fortemente associado apenas à poluição por esgoto doméstico, no que diz respeito à substituição ou complementação de parâmetros convencionais como a matéria orgânica e a microrganismos.

Pela sua relevância no monitoramento desta fonte de contaminação dos ecossistemas aquáticos, novas abordagens podem ser exploradas, uma vez que esta também é a rota para inserção de inúmeros contaminantes emergentes. Dessa forma a mensuração dos esteróis fecais também pode indicar de modo relativo à dispersão de micropoluentes como os fármacos (MURPHY *et al.*, 2016).

2.2 Hidrocarbonetos Poliaromáticos (HPAs)

Os Hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) estão inclusos em uma categoria de compostos denominados poluentes orgânicos persistentes (POPs). Por apresentarem tendências mutagênicas e carcinogênicas têm impacto no meio ambiente e por isso são utilizados no monitoramento em compartimentos e organismos (MCCREADY *et al.*, 2000; MURPHY *et al.*, 2016).

A estrutura básica dos HPAs possui entre 2 e 6 anéis aromáticos condensados. A toxicidade aumenta com o número de anéis (PEREIRA NETTO *et al.*, 2002). Por conta

disto, órgãos ambientais têm sugerido o monitoramento de dezesseis HPAs prioritários (Figura 1) (WANG, LIU e YANG, 2014).

A origem de grande parte dos HPAs está diretamente relacionada com atividades antropogênicas e serve como critério de classificação. A fonte pirogênica compreende os HPAs produzidos em processos de combustão incompleta da matéria orgânica, especialmente combustíveis fósseis e seus derivados. Os petrogênicos associados a fontes petrolíferas como derramamentos, jazidas e atividades de extração; os diagênicos, produzidos por meio de transformações ocorridas no compartimento onde estão retidos, devido a precursores biogênicos (PATHIRATNE *et al.*, 2007; KALWA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016). As fontes naturais são infinitamente insignificantes frente às fontes antrópicas (SOCLO, GARRIGUES e EWALD, 2000).

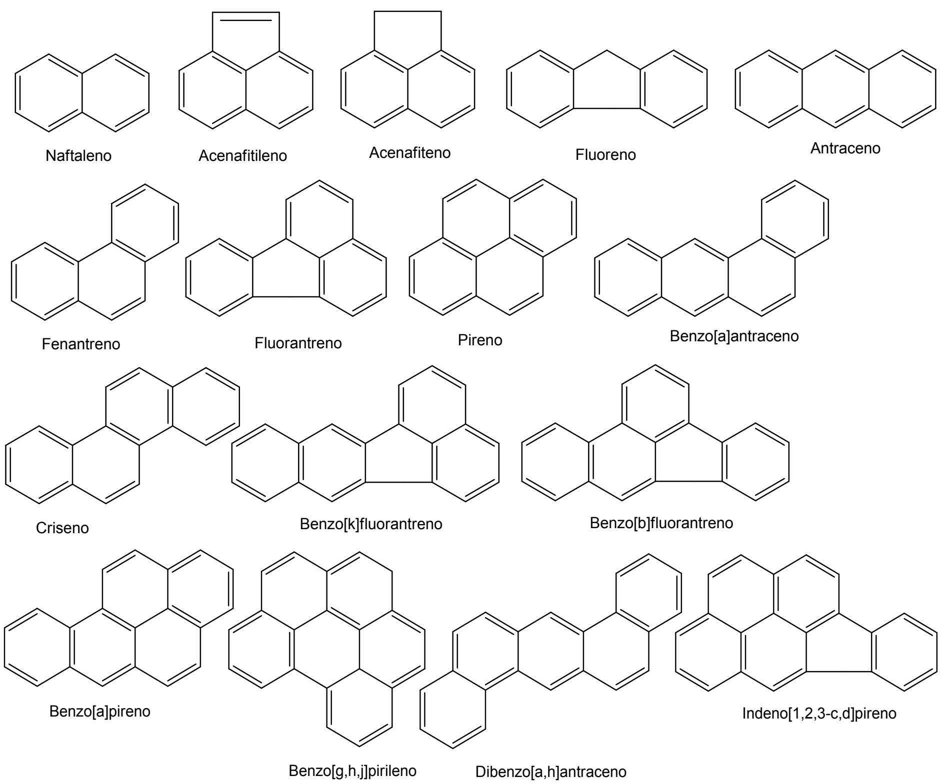


Figura 1. Estrutura dos 16 HPAs prioritários

Fonte: Adaptado de ABDEL-SHAFY e MANSOUR (2016).

Os HPAs podem estar nas formas gasosa, particulada e dissolvida, sendo encontrados na água, solo, sedimento, material particulado atmosférico, organismos

aquáticos e alimentos (PATHIRATNE *et al.*, 2007; DONG *et al.*, 2016). Devido a sua capacidade de dispersão e distribuição através dos variados compartimentos, são caracterizados como ambientalmente estáveis, resistentes à degradação, acumuláveis na biota, hidrofóbicos e tóxicos. Sendo estas algumas qualidades desejáveis em um traçador de poluição (BASHEER, OBBARD e LEE, 2003; WANG *et al.*, 2016).

As principais formas de introdução dos HPAs no ambiente aquático ocorrem através de efluentes domésticos e industriais, descarregados via águas de escoamento superficial (*runoff*), aporte atmosférico (precipitação de gases originados da queima de combustíveis), derrames de petróleo ou derivados e síntese por organismos (WANG, LIU e YANG, 2014; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

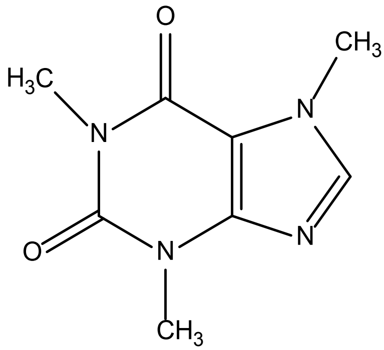
A diferenciação dos HPAs quanto às fontes pirogênicas e petrogênicas envolve a quantificação relativa da massa molecular destes compostos. Aqueles procedentes de fontes petrogênicas são identificados pela presença de massas moleculares predominantemente menores. Já, os de fontes pirogênicas apresentam alta proporção de compostos alquilados e, portanto, de maior massa (SOCLO, GARRIGUES e EWALD, 2000; KALWA *et al.*, 2014). As principais relações usadas nos estudos envolvendo HPAs são fenantreno/antraceno e fluoranteno/pireno utilizadas para distinguir as fontes de contaminação da matéria orgânica de origem pirogênica. A razão do metilfenantreno/fenantreno também pode ser utilizada para avaliar a origem da contaminação nos sedimentos (TAM *et al.*, 2001; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

O estudo dos HPAs tem grande importância na consolidação dos marcadores antropogênicos nas ações de monitoramento, apesar de originados em processos distintos à maioria dos micropoluentes emergentes, como os produtos farmacêuticos. Contudo, algumas rotas de transporte são comuns, permitindo a prospecção da extensão da poluição também por esta categoria de contaminantes.

3 I A CAFEÍNA COMO MARCADOR DE POLUIÇÃO ANTROPOGÊNICA

A 1,3,7-trimetilxantina é conhecida como cafeína, trata-se de um alcaloide cuja estrutura é formada por um esqueleto de purina heterocíclica (Figura 2).O conjunto de propriedades físico-químicas apresentadas pela cafeína permite considerar que ela possui significativa afinidade pelo meio aquoso (log *Kow* e solubilidade), sendo, portanto, facilmente transportada em ecossistemas aquáticos e em águas residuárias (BUERGE *et al.*, 2006). Além disso, em termos de distribuição nos compartimentos, a cafeína pode preferir a fase aquosa à fase sedimentar (BRADLEY *et al.*, 2007).

A ocorrência natural de cafeína está associada apenas a espécies vegetais superiores, estando presente em mais de sessenta plantas (BARONE e ROBERTS, 1996; CAMARGO, 1999). Porém, a principal fonte de obtenção ocorre por meio da síntese industrial tendo em vista o uso atrelado à composição de fármacos (BUERGE *et al.*, 2003).



$C_8H_{10}N_4O$

Peso molecular: 194,19 g mol^{-1}

Solubilidade em água: 21,7 g L^{-1} a 20ºC

log K_{ow}=0,01 PE: 178°C

pKa:10,4

Figura 2. Estrutura e propriedades físico-químicas da cafeína

Fonte: Adaptado de Adaptado de GARDINALI e ZHAO (2002) e PEELER, OPSAHL e CHANTON (2006).

Por ser amplamente utilizada na medicina e prioritariamente nas dietas e hábitos alimentares da população a sua abundância no ambiente é significativa, reforçando suas potencialidades como marcador de poluição (PEELER, OPSAHL e CHANTON, 2006). Apesar de algumas pesquisas indicarem sua remoção durante as operações de tratamento empregadas nas estações, outros estudos apontam que na realidade ocorre prioritariamente a transferência para a fase sólida (SUI *et al.*, 2010; WILLIAMS e MCLAIN, 2012). Com isso, novas rotas de inserção nos ecossistemas são possíveis pela disposição dos sólidos gerados e destinados a adubação.

3.1 Persistência da cafeína nos compartimentos

Para a utilização de uma determinada substância como marcador de poluição, além da abundância e ocorrência, faz-se necessária a investigação de seu comportamento no meio ambiente, tendo em vista avaliar sua persistência em meio aos principais processos, físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos compartimentos. Na literatura atual, poucos estudos focados nesta avaliação são reportados para a cafeína.

A estimativa do tempo de meia vida para este composto no meio ambiente pode variar de 3 a 30 dias dependendo do clima e dos processos como insolação, oxigenação, pH, etc. (BENOTTI e BROWNAWELL, 2009; KURISSERY *et al.*, 2012; EDWARDS, KULIKOV e GARNER-O'NEALE, 2015).

A avaliação da biodegradabilidade da cafeína em sistemas convencionais de tratamento de esgotos realizada em Irvine (EUA), empregando bactérias do gênero *Pseudomonas* obteve taxa de degradação 2,9 µg mL^{-1} d^{-1} (OGUNSEITAN, 1996). Os resultados sugerem baixa susceptibilidade à ação microbiológica e indicam a passagem da cafeína pelo sistema sem efetivo tratamento (HEBERER, 2002; BUERGE *et al.*, 2003; WEIGEL *et al.*, 2004; SAUVÉ *et al.*, 2012).

Um estudo da persistência da cafeína em lagos na Suíça, frente aos processos de sorção/sedimentação e volatilização revelou que estes mecanismos são de baixa relevância, indicando preferência pela coluna de água (BUERGE *et al.*, 2003; CHEN, LI e ZHU, 2012; ZHANG *et al.*, 2013). No mesmo estudo, a degradação bioquímica e fotoquímica foi avaliada por meio de experimentos com água doce fortificada com cafeína. Foram observadas taxas de degradação de 1,0 a 54,0 µg mL^{-1} d^{-1} (BUERGE *et al.*, 2003).

A avaliação da decomposição da cafeína em águas marinhas da Flórida (EUA), sob diferentes temperaturas e insolação, monitoradas por cinquenta e quatro dias revelou remoções de 64,0, 50,5 e 11,0% para amostras à temperatura ambiente sob insolação, amostras sem insolação e protegidas da luz à frio, respectivamente (PEELER, OPSAHL e CHANTON, 2006).

A biodegradação da cafeína em sedimento e água procedente de rios americanos (Foumile Creek, Boulder Creek e Platte River) verificada em condições aeróbias e anóxicas revelou que as taxas de biotransformação são mais sensíveis às condições redox. Desta forma, a concentração de oxigênio no meio tem relevância direta à persistência da cafeína no ambiente (BRADLEY *et al.*, 2007).

Em linhas gerais, a degradação da cafeína em ambientes naturais depende de diversos fatores, como a atividade microbiológica, a temperatura, o grau de trofia, vazão e a profundidade do corpo hídrico (BUERGE *et al.*, 2003; MUSOLFF *et al.*, 2009; EDWARDS, KULIKOV e GARNER-O'NEALE, 2015). Com isso, a avaliação precisa do seu comportamento não é tarefa simples. Contudo, a meia-vida encontrada para a cafeína nos compartimentos comumente estudados permite sua aplicação como indicador de poluição recente (em torno de 30 dias). Pode-se considerar que seu comportamento apresenta estabilidade, o que permite sua mensuração no ambiente após algum tempo.

3.2 Ocorrência antropogênica de cafeína no meio ambiente

A literatura atual tem reportado diversos trabalhos empregando a cafeína como marcador de poluição antrópica nos ecossistemas (OGUNSEITAN, 1996; SEILER *et al.*, 1999; GARDINALI e ZHAO, 2002; BUERGE *et al.*, 2003; 2006; PEELER, OPSAHL e CHANTON, 2006; FROEHNER *et al.*, 2009; KURISSERY *et al.*, 2012; EDWARDS, KULIKOV e GARNER-O'NEALE, 2015; LINDEN *et al.*, 2015; DONG *et al.*, 2016). Os primeiros estudos envolvendo a determinação desse composto em compartimentos ambientais remontam à década de 70 para estudos qualitativos (SIEVERS *et al.*, 1977; SHELDON e HITES, 1978). As primeiras quantificações ocorreram no final da década de 80 para esgotos e, posteriormente, para águas superficiais e subterrâneas já na década de 90 (BUSZKA *et al.*, 1994; PAXEUS e FRIEDRICHSCHRODER, 1996; SEILER *et al.*, 1999).

Um dos primeiros usos efetivos da cafeína como biomarcador ocorreu em Reno, Nevada (EUA) onde essa substância foi usada no monitoramento de águas subterrâneas e esgoto de forma comparativa ao parâmetro convencional nitrato. No ponto amostral onde

foram determinadas as maiores concentrações de cafeína e nitrato foram obtidos os valores de 0,23 µg L^{-1} e 30 mg L^{-1}, respectivamente (SEILER *et al.*, 1999).

O monitoramento de cafeína em águas subterrâneas realizado na Macedônia (Grécia) revelou que sua ocorrência e concentração decresce com o aumento da profundidade, com isso, sugere-se que a principal rota de entrada para este compartimento possui relação com os processos de infiltração do esgoto doméstico procedente em grande parte dos tanques sépticos ou fossas sem a configuração adequada de tratamento. O mesmo estudo apontou ainda que em pontos amostrais de áreas desabitadas foi detectada a presença do analito, indicando sua mobilidade (PAPADOPOULOU-MOURKIDOU *et al.*, 2001).

A cafeína foi empregada como marcador em uma pesquisa envolvendo seis antibióticos monitorados em estações de tratamento e águas superficiais em Nova York (EUA). Os teores de cafeína obtidos para as matrizes investigadas variaram de 0,2 a 9,9 µg L^{-1} (BATT, BRUCE e AGA, 2006). Um estudo semelhante realizado em Zurich (Suíça) obteve teores 7 a 73 µg L^{-1} no esgoto bruto, 0,3 a 0,9 µg L^{-1} após o tratamento e 0,25 µg L^{-1} em águas de rio (POIGER *et al.*, 2003). Estes resultados confirmam a presença do marcador de poluição tanto no esgoto quanto no ambiente.

A avaliação do potencial como biomarcador de poluição da cafeína foi comparada ao parâmetro microbiológico convencional atualmente aceito e consolidado, baseado em coliformes fecais, durante a estação chuvosa no Deal Lake, New Jersey (EUA). Foram observadas correlações diretas e positivas correspondentes a 1,0; 0,97 e 0,97 entre o marcador químico e os grupos coliformes fecais, estreptococos fecais e enterococos. Isto indica que suas ocorrências são de fontes comuns e que a cafeína é adequada para estudos de monitoramento (SANKARARAMAKRISHNAN e GUO, 2005).

Um estudo realizado em Lake Simcoe (Canadá) fez uso da cafeína como biomarcador em amostras de água e sedimento monitoradas em campanhas mensais no ano de 2010. Foram reportadas concentrações na faixa de 0,005 a 0,07 µg L^{-1} em água e 0,007 µg g^{-1} em sedimento, sendo este semelhante em todas as amostras, sugerindo persistência e baixa suscetibilidade a biodegradação nesta matriz (KURISSERY *et al.*, 2012).

A cafeína, juntamente com outros micropoluentes, foi monitorada na bacia hidrográfica do Zumbro River, Minessota (EUA) em amostras de água e sedimento, para a prospecção ambiental na região, considerando o uso do solo, a atividade agropecuária, esgotamento sanitário e população. Para a cafeína a frequência de detecção foi de 100% nas amostras de sedimento e 98% nas amostras de água. Nas determinações, as concentrações médias foram de 0,0004 µg g^{-1} e 0,04 µg L^{-1} em sedimento e água, respectivamente (FAIRBAIRN *et al.*, 2015).

Em KwaZulu-Natal (África do Sul) foi realizada uma pesquisa empregando lodo de estações de tratamento e sedimentos de rios em um estudo de monitoramento de diversos fármacos onde estava inclusa a cafeína. Para os biossólidos gerados no tratamento foram reportadas concentrações de cafeína na faixa de 0,0007 a 0,014 µg g^{-1} e nos sedimentos

0,0002 a 0,0013 µg g^{-1} (MATONGO, SOLOMON *et al.*, 2015).

A ocorrência de cafeína, apesar de ser uma droga biologicamente ativa, tem sido amplamente documentada em águas costeiras. Os níveis de concentração reportados demandam de melhores estudos a fim de avaliar os efeitos sobre a biota (GONZALEZ-REY e BEBIANNO, 2012). Neste sentido, um estudo empregando moluscos da espécie *Mytilus galloprovincialis*, procedentes do Mar Adriático (Itália) avaliou os efeitos sub-letais induzidos por uma exposição de 7 dias a concentrações ambientalmente relevantes de cafeína (5, 50 e 500 ng L^{-1}). Foi obtido um baixo perfil de toxicidade indicando que a aplicação da cafeína como biomarcador integrado pode fornecer uma visão abrangente do grau de stress induzido por contaminantes emergentes em invertebrados marinhos (CAPOLUPO *et al.*, 2016).

No Brasil, as pesquisas com cafeína também vêm sendo realizadas com emprego deste marcador químico no monitoramento de qualidades de águas superficiais (FERREIRA, 2005; FROEHNER *et al.*, 2009; LINDEN *et al.*, 2015) (MONTAGNER e JARDIM, 2011).

A avaliação da poluição urbana na bacia hidrográfica do Leopoldina (RJ) através da cafeína como traçador para água superficial em cinco pontos amostrais, incluindo a Baia de Guanabara, obteve concentrações de 134 a 367 µg L^{-1} (FERREIRA, 2005). Segundo o autor, os elevados valores são fortes indícios da ineficiência do tratamento de esgotos, além de fontes diretas de águas residuárias e do alto padrão de consumo da substância na dieta alimentar.

Na bacia hidrográfica do Rio dos Sinos (RS) foram determinados ao longo de cinco estações amostrais e seis campanhas no ano de 2012 valores na faixa de 0,00015 a 0,02 µg L^{-1} para cafeína (LINDEN *et al.*, 2015). Estas medidas são coerentes com estudos semelhantes realizados em outros países, sugerindo maior remoção da cafeína pelos sistemas de tratamento existentes na região. Contudo, a detecção reforça a potencialidade da cafeína enquanto marcadora de poluição antropogênica.

A cafeína e os esteróis fecais foram avaliados como biomarcadores em água superficial e em sedimentos, respectivamente, em um estudo realizado na bacia do Rio Barigui, Curitiba (PR) compreendendo sete pontos de coleta e três campanhas. A concentração de cafeína variou de níveis menores que o limite de detecção para amostras procedentes de regiões menos antropizadas a 539 µg L^{-1} em locais com efetiva poluição por esgotos, conforme sugerido por outros parâmetros físico-químicos avaliados na pesquisa (FROEHNER *et al.*, 2009).

Outro estudo semelhante foi realizado na mesma região, no Alto Rio Iguaçu, com o objetivo de serem monitorados cafeína, bisfenol-a e xileno de almíscar em água, procedentes de esgotos domésticos e industriais. Nesta pesquisa foram reportadas concentrações de 1,7 a 123,4 µg L^{-1} para a cafeína (FROEHNER *et al.*, 2010).

A cafeína foi avaliada como indicador de contaminantes emergentes e de atividade estrogênica em águas naturais amostradas em diferentes rios no estado de São Paulo. A

análise multivariada dos dados permitiu concluir que existe uma correlação significativa entre a concentração de cafeína e a atividade estrogênica (MONTAGNER *et al.*, 2014).

O estudo da eutrofização e a determinação de micropoluentes no Lago Paranoá em Brasília (DF) apresentou a cafeína como principal contaminante emergente nas águas superficiais, onde as concentrações variaram entre 67,9 e 211,9 ng L^{-1} (COSTA *et al.*, 2016). A fonte de inserção dessa substância na água foi associada à elevada concentração determinada nas duas estações de tratamento que tributam seus esgotos no lago.

Em sedimentos marinhos foi determinada a concentração média de 0,003 µg g^{-1} de cafeína em amostras procedentes da Baia de Todos os Santos (BA), onde também foram quantificadas a eritromicina e o atenolol (BERETTA, PERELO e DE OLIVEIRA, 2010).

Estes resultados confirmam a relevância do estudo da cafeína como marcador antrópico de poluição. Seu uso tem maior aplicação em estudos na fase aquosa, porém a cafeína também vem sendo empregada em amostras de sedimentos devido a sua relação direta com a ocorrência de micropoluentes com afinidade por este compartimento, como reportado para fármacos e outros compostos.

3.3 Metodologias analíticas empregadas nos estudos da cafeína como marcador de poluição.

A Tabela 2 apresenta um breve levantamento da aplicação de técnicas cromatográficas na detecção e quantificação de cafeína em matrizes ambientais.

Matriz	Técnica	Extração	LD	Referência
Água marinha	LC-APCI-MS	LLE	4*	GARDINALI e ZHAO (2002)
Esgoto	GC-MS	SPE	3*	STAMATIS e KONSTANTINOU(2013)
Água subterrânea	HPLC GC	- LLE	5000* 40*	SEILER *et al.*(1999)
Água doce	LC-DAD GC-MS	SPE	50* 10*	PAPADOPOULOU-MOURKIDOU *et al.* (2001)
Água doce Esgoto	LC–MS-IT-TOF	SPE	-	COSTA *et al.*, (2016)
Água doce	GC-MS	LLE	-	SANKARARAMAKRISHNAN e GUO (2005)
Água doce Sedimento	GC-IT-MS/MS	LLE	1-2* 0,2**	KURISSERY *et al.* (2012)
Sedimento Água doce	LC-MS/MS	SPE	0,12** 0,58*	FAIRBAIRN *et al.* (2015)
Água doce Sedimento Esgoto	LC-MS	SPE	312* 624** 104*	MATONGO *et al.*, (2015)

Água Tecido muscular	LC-MS/MS	SPE	4,8* 1,3**	CAPOLUPO *et al.* (2016)
Água doce	LC-DAD	SPME	50*	FROEHNER *et al.* (2009)
Lodo de esgoto Sedimento	LC-DAD-FL	LLE	1,5** 66,1**	MARTÍN *et al.* (2010)

* (ng L^{-1}), ** (ng g^{-1})

Tabela 2. Análise cromatográfica de Cafeína em matrizes ambientais

A aplicação da cafeína como marcador de poluição em matrizes ambientais tem sido realizada simultaneamente com outros micropoluentes, como os fármacos, cujas ocorrências são da ordem de ng L^{-1} até μg L^{-1} (ZIYLAN e INCE, 2011). As principais abordagens analíticas são baseadas em técnicas de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) ou de cromatografia gasosa (CG), acoplados a detectores de arranjo de diodos (DAD) ou por espectrometria de massa (MS) (CHEN *et al.*, 2002; SHRAIM *et al.*, 2012; DE SOUSA *et al.*, 2015).

As técnicas de pré-concentração e separação por meio de fase sólida (SPE) também são procedimentos comumente aplicados, pois contribuem para a detecção em níveis de traços dos analitos nas amostras (DE SOUSA *et al.*, 2015; EDWARDS, KULIKOV e GARNER-O'NEALE, 2015). Entretanto, métodos tradicionais como a extração líquido-líquido (LLE) são também aplicados na extração de cafeína em água (GARDINALI e ZHAO, 2002).

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

O emprego de biomarcadores de poluição antropogênica como os esteróis, HPAs e cafeína vêm ganhando espaço na área de monitoramento ambiental por permitirem uma prospecção mais fidedigna nas rotas de entrada de contaminantes emergentes e da magnitude da interferência nos compartimentos ambientais.

Com base nas informações reportadas na literatura atual foi possível conhecer o emprego da cafeína como marcador de poluição por esgotos domésticos e com significativa possibilidade de correlação com os micropoluentes que apresentam risco em potencial sobre os ecossistemas, como os fármacos. A maioria das pesquisas observou o aumento nas concentrações de cafeína nas áreas estudadas nas proximidades de regiões urbanizadas ou de estações de tratamento de esgotos.

Com isso, a cafeína, quando empregada como marcador de poluição, é uma nova ferramenta de monitoramento, principalmente em situações em que a aplicação dos demais parâmetros de avaliação convencionais não puderem ser elucidativos. Outro aspecto

importante tem relação com a meia-vida da cafeína em ambientes naturais, pois permite sua mensuração, após algum tempo à contaminação inicial. Este importante comportamento deve-se a sua estabilidade frente aos processos, físicos, químicos e bioquímicos que ocorrem nos compartimentos.

O emprego da extração em fase sólida ou extração líquido-líquido combinadas tanto à cromatografia liquida quanto a gasosa por diferentes sistemas de detecção mostrou-se eficiente na determinação de cafeína em águas superficiais impactadas por esgoto. Para a matriz sedimento, apesar de a cafeína possuir maior afinidade pela coluna de água, também são reportadas avaliações em conjunto a outros fármacos.

Cabe ressaltar ainda a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a degradação da cafeína em ambientes tropicais, suas possíveis fontes naturais, seu transporte e partição nos compartimentos ambientais e sobre a relação entre sua concentração e sua degradação do ambiente.

REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107-123, 2016.

BARONE, J. J.; ROBERTS, H. R. Caffeine consumption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 34, n. 1, p. 119-129, 1996.

BASHEER, C.; OBBARD, J. P.; LEE, H. K. Persistent Organic Pollutants in Singapore’s Coastal Marine Environment: Part II, Sediments. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 149, n. 1/4, p. 315-325, 2003.

BATAGLION, G. A.; KOOLEN, H. H. F.; WEBER, R. R.; EBERLIN, M. N. Quantification of Sterol and Triterpenol Biomarkers in Sediments of the Cananéia-Iguape Estuarine-Lagoonal System (Brazil) by UHPLC-MS/MS. **International Journal of Analytical Chemistry**, v. 2016, p. 1-8, 2016.

BATT, A. L.; BRUCE, I. B.; AGA, D. S. Evaluating the vulnerability of surface waters to antibiotic contamination from varying wastewater treatment plant discharges. **Environmental Pollution**, v. 142, n. 2, p. 295-302, 2006.

BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 3, p. 994-1002, 2009.

BERETTA, M.; PERELO, L. W.; DE OLIVEIRA, I. B. Quantification and toxicity testing of pharmaceuticals in tropical marine sediments, All Saints Bay, Bahia, Brazil. **Microorganisms in Industry and Environment**, p. 187-191, 2010.

BRADLEY, P. M.; BARBER, L. B.; KOLPIN, D. W.; MCMAHON, P. B.; CHAPELLE, F. H. Biotransformation of Caffeine, Cotinine, and Nicotine in Stream Sediments: Implications for Use as Wastewater Indicators. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 1116, 2007.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H.-R. Caffeine, an Anthropogenic Marker for Wastewater Contamination of Surface Waters. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 4, p. 691-700, 2003.

BUERGE, I. J.; POIGER, T.; MÜLLER, M. D.; BUSER, H.-R. Combined Sewer Overflows to Surface Waters Detected by the Anthropogenic Marker Caffeine. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 13, p. 4096-4102, 2006.

BUSZKA, P. M.; BARBER II, L.; SCHROEDER, M.; BECKER, L. D. Organic compounds downstream from a treated-waste water discharge near Dallas, Texas, March 1987. **USGS Water Resources Investigations Report**, p. 93-4194, 1994.

CAMARGO, M. C. R. Caffeine daily intake from dietary sources in Brazil. **Food Additives and Contaminants**, v. 16, n. 2, p. 79-87, 1999.

CAMPOS, V.; FRACÁCIO, R.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Fecal Sterols in Estuarine Sediments as Markers of Sewage Contamination in the Cubatão Area, São Paulo, Brazil. **Aquatic Geochemistry**, v. 18, n. 5, p. 433-443, 2012.

CAPOLUPO, M.; VALBONESI, P.; KIWAN, A.; BURATTI, S.; FRANZELLITTI, S.; FABBRI, E. Use of an integrated biomarker-based strategy to evaluate physiological stress responses induced by environmental concentrations of caffeine in the Mediterranean mussel Mytilus galloprovincialis**. Science of The Total Environment**, v. 563-564, p. 538-548, 2016.

CARREIRA, R.; WAGENER, A. D. L. R.; FILEMAN, T.; READMAN, J. W. Distribuição de coprostanol (5beta(H)-colestan-3beta-ol) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara: indicador da poluição recente por esgotos domésticos. **Quimica Nova**, v. 24, n. 1, 2001.

CHEN, H.; LI, X.; ZHU, S. Occurrence and distribution of selected pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments: a comparative study of regions in China with different urbanization levels. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 6, p. 2381-2389, 2012.

CHEN, Z.; PAVELIC, P.; DILLON, P.; NAIDU, R. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. **Water Research**, v. 36, n. 19, p. 4830-4838, 2002.

COSTA, N. Y. M. D.; BOAVENTURA, G. R.; MULHOLLAND, D. S.; ARAÚJO, D. F.; MOREIRA, R. C. A.; FAIAL, K. C. F.; BOMFIM, E. D. O. Biogeochemical mechanisms controlling trophic state and micropollutant concentrations in a tropical artificial lake. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 10, 2016.

DE SOUSA, D. N. R.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; CARNEIRO, R. L.; FADINI, P. S. Ultrasound-assisted extraction method for the simultaneous determination of emerging contaminants in freshwater sediments. **Journal of Separation Science**, v. 38, n. 19, p. 3454-3460, 2015.

DONG, J.; XIA, X.; WANG, M.; XIE, H.; WEN, J.; BAO, Y. Effect of recurrent sediment resuspension-deposition events on bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments. **Journal of Hydrology**, v. 540, p. 934-946, 2016.

EDWARDS, Q. A.; KULIKOV, S. M.; GARNER-O'NEALE, L. D. Caffeine in surface and wastewaters in Barbados, West Indies. **SpringerPlus**, v. 4, n. 1, 2015.

EGANHOUSE, R. P. **Molecular markers in environmental geochemistry**. Washington: American Chemical Society, 1997.

FAIRBAIRN, D. J.; KARPUZCU, M. E.; ARNOLD, W. A.; BARBER, B. L.; KAUFENBERG, E. F.; KOSKINEN, W. C.; NOVAK, P. J.; RICE, P. J.; SWACKHAMER, D. L. Sediment–water distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed. **Science of the Total Environment**, v. 505, p. 896-904, 2015.

FERREIRA, A. P. Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 21, n. 6, p. 1884-1892, 2005.

FROEHNER, S.; MACHADO, K. S.; FALCÃO, F.; MONNICH, C.; BESSA, M. Inputs of Domestic and Industrial Sewage in Upper Iguassu, Brazil Identified by Emerging Compounds. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, n. 1-4, p. 251-259, 2010.

FROEHNER, S.; SOUZA, D. B.; MACHADO, K. S.; DA ROSA, E. C. Tracking Anthropogenic Inputs in Barigui River, Brazil Using Biomarkers. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 210, n. 1-4, p. 33-41, 2009.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). **Environment International**, v. 28, n. 6, p. 521-528, 2002.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GLASSMEYER, S. T.; FURLONG, E. T.; KOLPIN, D. W.; CAHILL, J. D.; ZAUGG, S. D.; WERNER, S. L.; MEYER, M. T.; KRYAK, D. D. Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 14, p. 5157-5169, 2005.

GONZALEZ-REY, M.; BEBIANNO, M. J. Does non-steroidal anti-inflammatory (NSAID) ibuprofen induce antioxidant stress and endocrine disruption in mussel Mytilus galloprovincialis? **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 33, n. 2, p. 361-371, 2012.

HEBERER, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. **Journal of Hydrology**, v. 266, n. 3-4, p. 175-189, 2002.

ISOBE, K. O.; TARAO, M.; ZAKARIA, M. P.; CHIEM, N. H.; MINH LE, Y.; TAKADA, H. Quantitative application of fecal sterols using gas chromatography-mass spectrometry to investigate fecal pollution in tropical waters: western Malaysia and Mekong Delta, Vietnam. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 21, p. 4497-507, 2002.

KALWA, M.; QUINÁIA, S. P.; PLETSCH, A. L.; TORRES, Y. R.; FINGER, D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Binacional Itaipu Lake, Brazil: characteristics, sources and toxicity evaluation. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 11, p. 4473-4481, 2014.

KURISSERY, S.; KANAVILLIL, N.; VERENITCH, S.; MAZUMDER, A. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. **Ecological Indicators**, v. 23, p. 501-508, 2012.

LEEMING, R.; BATE, N.; HEWLETT, R.; NICHOLS, P. Discriminating faecal pollution: A case study of stormwater entering Port Phillip Bay, Australia. **Water Science and Technology**, v. 38, n. 10, p. 15-22,1998.

LINDEN, R.; ANTUNES, M. V.; HEINZELMANN, L. S.; FLECK, J. D.; STAGGEMEIER, R.; FABRES, R. B.; VECCHIA, A. D.; NASCIMENTO, C. A.; SPILKI, F. R. Caffeine as an indicator of human fecal contamination in the Sinos River: a preliminary study. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2, p. 81-84, 2015.

LYONS, B. P.; DEVLIN, M. J.; ABDUL HAMID, S. A.; AL-OTIABI, A. F.; AL-ENEZI, M.; MASSOUD, M. S.; AL-ZAIDAN, A. S.; SMITH, A. J.; MORRIS, S.; BERSUDER, P.; BARBER, J. L.; PAPACHLIMITZOU, A.; AL-SARAWI, H. A. Microbial water quality and sedimentary faecal sterols as markers of sewage contamination in Kuwait. **Marine Pollution Bulletin**, v. 100, n. 2, p. 689-698, 2015.

MARTÍN, J.; SANTOS, J. L.; APARICIO, I.; ALONSO, E. Multi-residue method for the analysis of pharmaceutical compounds in sewage sludge, compost and sediments by sonication-assisted extraction and LC determination. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 12, p. 1760-1766, 2010.

MARTINS, C. C.; VENKATESAN, M. I.; MONTONE, R. C. Sterols and linear alkylbenzenes in marine sediments from Admiralty Bay, King George Island, South Shetland Islands. **Antarctic Science**, v. 14, n. 03, 2003.

MARTINS, C. D. C.; FILLMANN, G.; MONTONE, R. C. Natural and anthropogenic sterols inputs in surface sediments of Patos Lagoon, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 1, p. 106-115, 2007.

MATONGO, S.; BIRUNGI, G.; MOODLEY, B.; NDUNGU, P. Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 13, p. 10298-10308, 2015.

MATONGO, S.; BIRUNGI, G.; MOODLEY, B.; NDUNGU, P. Occurrence of selected pharmaceuticals in water and sediment of Umgeni River, KwaZulu-Natal, South Africa. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 13, p. 10298-308, 2015.

MCCREADY, S.; SLEE, D. J.; BIRCH, G. F.; TAYLOR, S. E. The Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surficial Sediments of Sydney Harbour, Australia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 11, p. 999-1006, 2000.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 8, p. 1452-1462, 2011.

MONTAGNER, C. C.; UMBUZEIRO, G. A.; PASQUINI, C.; JARDIM, W. F. Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 16, n. 8, p. 1866, 2014.

MURPHY, B. T.; O'REILLY, S. S.; MONTEYS, X.; REID, B. F.; SZPAK, M. T.; MCCAUL, M. V.; JORDAN, S. F.; ALLEN, C. C. R.; KELLEHER, B. P. The occurrence of PAHs and faecal sterols in Dublin Bay and their influence on sedimentary microbial communities. **Marine Pollution Bulletin**, v. 106, n. 1-2, p. 215-224, 2016.

MUSOLFF, A.; LESCHIK, S.; MÖDER, M.; STRAUCH, G.; REINSTORF, F.; SCHIRMER, M. Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 11, p. 3069-3077, 2009.

NAKADA, N.; KIRI, K.; SHINOHARA, H.; HARADA, A.; KURODA, K.; TAKIZAWA, S.; TAKADA, H. Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-soluble Molecular Markers of Sewage. **Environmental Science & Technolog**y, v. 42, n. 17, p. 6347-6353,2008.

NORDIN, N.; ALI, M. M. Distribution of fecal sterols in surface sediment of Sungai Tebrau, Johor. **AIP Conference Proceedings** 1571, p. 460-465, 2013.

OGUNSEITAN, O. A. Removal of caffeine in sewage by Pseudomonas putida: Implications for water pollution index. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 12, n. 3, p. 251-256, 1996.

PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E.; PATSIAS, J.; PAPADAKIS, E.; KOUKOURIKOU, A. Use of an automated on-line SPE–HPLC method to monitor caffeine and selected aniline and phenol compounds in aquatic systems of Macedonia–Thrace, Greece. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, n. 4, p. 491-496, 2001.

PATHIRATNE, K. A. S.; DE SILVA, O. C. P.; HEHEMANN, D.; ATKINSON, I.; WEI, R. Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Bolgoda and Beira Lakes, Sri Lanka. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 79, n. 2, p. 135-140, 2007.

PAXEUS, N.; FRIEDRICHSCHRODER, H. Screening for non-regulated organic compounds in municipal wastewater in göteborg, sweden. **Water Science and Technology**, v. 33, n. 6, p. 9-15, 1996.

PEELER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. Tracking Anthropogenic Inputs Using Caffeine, Indicator Bacteria, and Nutrients in Rural Freshwater and Urban Marine Systems. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 24, p. 7616-7622, 2006.

PEREIRA NETTO, A. D.; BARRETO, R. P.; MOREIRA, J. C.; ARBILLA, G. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Total Suspended Particulate of Niterói, RJ, Brazil: A Comparison of Summer and Winter Samples. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 69, n. 2, p. 173-180, 2002.

POIGER, T.; BUSER, H.-R.; MÜLLER, M. D.; BALMER, M. E.; BUERGE, I. J. Occurrence and Fate of Organic Micropollutants in the Environment: Regional Mass Balances and Source Apportioning in Surface Waters Based on Laboratory Incubation Studies in Soil and Water, Monitoring, and Computer Modeling. **CHIMIA International Journal for Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 492-498,2003.

PRATT, C.; WARNKEN, J.; LEEMING, R.; ARTHUR, M. J.; GRICE, D. I. Degradation and responses of coprostanol and selected sterol biomarkers in sediments to a simulated major sewage pollution event: A microcosm experiment under sub-tropical estuarine conditions. **Organic Geochemistry**, v. 39, n. 3, p. 353-369, 2008.

REEVES, A. D.; PATTON, D. Faecal sterols as indicators of sewage contamination in estuarine sediments of the Tay Estuary, Scotland: an extended baseline survey. **Hydrology and Earth System Sciences**, v. 9, n. 1/2, p. 81-94, 2005.

RESENDE, M. F.; SANTOS, M. D. R.; MATOS, R. C.; MATOS, M. A. C. The analysis of faecal sterols in sediment samples by HPLC-UV using ultrasound-assisted treatment. **Analytical Methods**, v. 6, n. 24, p. 9581-9587, 2014.

ROCKNE, K.; TAVAKOLY SANY, S. B.; HASHIM, R.; SALLEH, A.; REZAYI, M.; MEHDINIA, A.; SAFARI, O. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Coastal Sediment of Klang Strait, Malaysia: Distribution Pattern, Risk Assessment and Sources. **PLoS One**, v. 9, n. 4, p. e94907, 2014.

RUNNQVIST, H.; BAK, S. A.; HANSEN, M.; STYRISHAVE, B.; HALLING-SORENSEN, B.; BJORKLUND, E. Determination of pharmaceuticals in environmental and biological matrices using pressurised liquid extraction-Are we developing sound extraction methods? **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 16, p. 2447-2470, 2010.

SAITO, T.; WIDAYAT; WIWIN, W.; HAGIWARA, K.; MURAKAMI, Y. Study on organic pollution parameters for dyes and dyeing auxiliaries. **Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 319, n. 4, p. 433-434, 1984.

SANKARARAMAKRISHNAN, N.; GUO, Q. Chemical tracers as indicator of human fecal coliforms at storm water outfalls. **Environment International**, v. 31, n. 8, p. 1133-1140, 2005.

SAUVÉ, S.; ABOULFADL, K.; DORNER, S.; PAYMENT, P.; DESCHAMPS, G.; PRÉVOST, M. Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area. **Chemosphere**, v. 86, n. 2, p. 118-123, 2012.

SEILER, R. L.; ZAUGG, S. D.; THOMAS, J. M.; HOWCROFT, D. L. Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. **Ground Water**, v. 37, n. 3, p. 405-410, 1999.

SHELDON, L. S.; HITES, R. A. Organic compounds in the Delaware River. **Environmental Science & Technology**, v. 12, n. 10, p. 1188-1194, 1978.

SHRAIM, A.; DIAB, A.; ALSUHAIMI, A.; NIAZY, E.; METWALLY, M.; AMAD, M.; SIOUD, S.; DAWOUD, A. Analysis of some pharmaceuticals in municipal wastewater of Almadinah Almunawarah. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

SIEVERS, R. E.; BARKLEY, R. M.; EICEMAN, G. A.; SHAPIRO, R. H.; WALTON, H. F.; KOLONKO, K. J.; FIELD, L. R. Environmental trace analysis of organics in water by glass capillary column chromatography and ancillary techniques. **Journal of Chromatography A**, v. 142, p. 745-54, 1977.

SINGH, S. P.; GARDINALI, P. R. Trace determination of 1-aminopropanone, a potential marker for wastewater contamination by liquid chromatography and atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry. **Water Research**, v. 40, n. 3, p. 588-594, 2006.

SOCLO, H. H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. **Marine Pollution Bulletin**, v. 40, n. 5, p. 387-396, 2000.

STAMATIS, N. K.; KONSTANTINOU, I. K. Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 48, n. 9, p. 800-813, 2013.

STEBBING, A. R. D. Environmental capacity and the precautionary principle. **Marine Pollution Bulletin**, v. 24, n. 6, p. 287-295, 1992.

STEFENS, J. L.; DOS SANTOS, J. H. Z.; MENDONÇA FILHO, J. G.; DA SILVA, C. G. A.; RUARO PERALBA, M. D. C. Lipid biomarkers profile—presence of coprostanol: recent sediments from Rodrigo de Freitas Lagoon—Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health**, Part A, v. 42, n. 11, p. 1553-1560, 2007.

SUI, Q.; HUANG, J.; DENG, S.; YU, G.; FAN, Q. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. **Water Research**, v. 44, n. 2, p. 417-426, 2010.

TAKAHASHI, S.; KARRI, R.; TANABE, S. Contamination by Persistent Organic Pollutants and Related Compounds in Deep-Sea Ecosystems Along Frontal Zones Around Japan. **The Handbook of Environmental Chemistry**,p. 1-36, 2014.

TAM, N. F. Y.; KE, L.; WANG, X. H.; WONG, Y. S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 255-263, 2001.

VENKATESAN, M. I.; KAPLAN, I. R. Sedimentary coprostanol as an index of sewage addition in Santa Monica basin, southern California. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 2, p. 208-214, 1990.

VIDAL, L.; DOMINI, C.; CANALS, A. Main Parameters and Assays Involved with the Organic Pollution of Water. **Handbook of Water Analysis,** p. 459-491, 2013.

WANG, C.; ZOU, X.; GAO, J.; ZHAO, Y.; YU, W.; LI, Y.; SONG, Q. Pollution status of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from the Yangtze River Estuary and its adjacent coastal zone. **Chemosphere**, v. 162, p. 80-90, 2016.

WANG, Z.; LIU, M.; YANG, Y. Characterization and sources analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in the Yangtze River Estuary. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n. 5, p. 2453-2462, 2014.

WEIGEL, S.; BERGER, U.; JENSEN, E.; KALLENBORN, R.; THORESEN, H.; HÜHNERFUSS, H. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. **Chemosphere**, v. 56, n. 6, p. 583-592, 2004.

WILLIAMS, C. F.; MCLAIN, J. E. T. Soil Persistence and Fate of Carbamazepine, Lincomycin, Caffeine, and Ibuprofen from Wastewater Reuse. **Journal of Environment Quality**, v. 41, n. 5, p. 1473, 2012.

ZHANG, T.; WU, B.; SUN, N.; YE, Y.; CHEN, H. Sorption and degradation of wastewater-associated pharmaceuticals and personal care products in agricultural soils and sediment. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 5, p. 991, 2013.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, n. 1-3, p. 24-36, 2011.

CAPÍTULO 13

IDENTIFICAÇÃO DO COMPOSTO TRICLOSAN EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL POR MEIO DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 01/02/2021

Gabrielle Delfrate
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa – Paraná
http://lattes.cnpq.br/4510128990918294

Renato Itamar Duarte Fonseca
Universidade Federal do Paraná
Curitiba – Paraná
http://lattes.cnpq.br/1882040340275464

Elizabeth Weinhardt de Oliveira Scheffer
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa – Paraná
http://lattes.cnpq.br/4555801131055371

RESUMO: Os micropoluentes emergentes são caracterizados como potenciais fatores de riscos ambientais e de problemas para a saúde humana. Dentre estes micropoluentes, está o Triclosan (TCS), que com ação antimicrobiana vem sendo amplamente utilizado principalmente em produtos de higiene pessoal, mas que no ambiente pode afetar a biota e produzir resistência bacteriana. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a presença de TCS em amostras de águas superficiais empregando Espectroscopia de Absorção Molecular (UV-Vis), através da validação de curva analítica, com coeficiente de correlação médio (R^2) de 0,9905 e alcance de 80% a 120% da concentração teórica do teste. As amostras de água foram coletadas no Rio Verde, afluente do Rio Pitangui, após a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE – Rio Verde), durante os meses de abril e maio de 2016, e foram pré-concentradas através de Extração em Fase Sólida. Os resultados obtidos revelaram a presença de TCS em todas as amostras coletadas, ainda que em concentrações consideradas em nível traço. As concentrações variaram entre 0,05 a 0,2 μg/mL, sendo possível essa determinação pela implantação da etapa de pré-concentração em fase sólida, precedendo a análise por espectroscopia. Considerando o local de coleta, verifica-se que, os métodos convencionais de tratamento de água, não são eficazes na remoção desse agente, que permanecendo no ambiente, pode causar efeitos danosos às espécies aquáticas e aos seres humanos à longo prazo.
PALAVRAS-CHAVE: Poluentes emergentes, espectroscopia, águas superficiais.

IDENTIFICATION OF TRICLOSAN COMPOUND IN SURFACE WATER SAMPLES THROUGH MOLECULAR ABSORPTION SPECTROSCOPY

ABSTRACT: Emerging micropollutants are characterized as potential environmental risk factors and problems for human health. Among these micropollutants, triclosan (TCS) has been widely used mainly in personal hygiene products due to its antimicrobial property, but in the environment can affect biota and produce bacterial resistance. The present study aimed to evaluate the presence of TCS in surface water samples using Molecular Absorption Spectroscopy (UV-Vis), through the validation of the analytical curve, with an average correlation

coefficient (R^2) of 0.9905 and a range of 80 % to 120% of the theoretical concentration of the test. The water samples were collected in Rio Verde, a tributary of the Pitangui River, after the Sewage Treatment Station (ETE - Rio Verde), between April and May 2016, and were pre-concentrated through Solid Phase Extraction. The results obtained revealed the presence of TCS in all samples collected, even in concentrations considered at the trace level. Concentrations ranged from 0.05 to 0.2 μg / mL, making this determination possible through the implementation of the pre-concentration stage in solid phase, preceding the analysis by spectroscopy. Considering the collection site, it appears that conventional methods of water treatment are not effective in removing this agent, which, if left in the environment, can cause harmful effects to aquatic species and humans in long-term.
KEYWORDS: Emerging pollutants, spectroscopy, surface water.

1 I INTRODUÇÃO

O composto Triclosan (TCS, 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether) é um agente antimicrobiano amplamente utilizado como antisséptico e conservante em produtos de higiene pessoal como enxaguantes bucais, desodorantes, cremes dentais e diversos produtos cosméticos (MAGRO et al., 2020). Trata-se de um composto orgânico sintético encontrado também em produtos de limpeza e incorporado em diversos itens de consumo como brinquedos, utensílios de cozinha, meias e sacos de lixo (LUMBRERAS-GONZAL et. al., 2014). Há evidências que o TCS não é biodegradado ou eliminado completamente em estações de tratamento de esgoto (ETEs), permanecendo nos efluentes lançados nos rios (ERICKSON, 2002). Diante disso, o TCS pode ser classificado como um contaminante orgânico emergente, definido como uma substância química que não possui regulamentação e pode afetar o meio ambiente ou possui efeitos desconhecidos (DAUGHTON, 2004; MAGRO et al., 2020). No ser humano, o TCS sofre bioacumulação em tecidos adiposos e vem sendo encontrado em amostras de sangue, urina e outros tecidos, e vários estudos investigam sua toxicidade (OLANIYAN; MKWETSHANA; OKOH, 2016; WEATHERLY; GOSSE, 2017; CHEN et al., 2018).

Estudos *in vitro* indicam que o TCS é um disruptor endócrino (HUANG et al., 2014; FORTUNATO et al., 2020). Esse efeito é relatado como altamente tóxico em espécies aquáticas, em que a exposição ao TCS é capaz de reduzir a sobrevivência, retardar eclosão e gerar malformação, interferindo, portanto, no ecossistema (MARTINS, et al., 2017). Além disso, o TCS ao ser degradado em ambientes aquáticos pela exposição à radiação solar (fotodegradação) e em presença do cloro livre pode gerar compostos fenólicos potencialmente carcinogênicos e composto orgânicos clorados ainda mais persistentes no ambiente (OLANIYAN; MKWETSHANA; OKOH, 2016; MAGRO et al., 2020). Diante disso, o objetivo desse estudo foi investigar a presença e concentração de TCS em amostras de água superficial coletadas na bacia do Rio Pitangui, Ponta Grossa, PR, Brasil.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

A curva analítica para o triclosan foi construída utilizando-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular UV-Vis. A reação de cor é uma reação de diazotação, onde forma-se o composto final de coloração amarela e absorção máxima em 452 nm. A absorbância, medida por espectroscopia, corresponde à concentração de triclosan na amostra. Para a preparação da solução estoque de triclosan, dissolveu-se 0,02 g de TCS (MerckÒ) em 20 ml de NaOH 0,01M, diluindo-se com água Milli-Q® até 100 mL, obtendo a concentração de 200 μg/mL. A solução estoque foi então diluída para a curva, obtendo-se soluções com 2, 6, 12, 18 e 24 μg/mL. Um volume de 3,5 mL de cada diluição foi adicionado em balões volumétricos de 10 ml juntamente com 1,4 mL de nitrito de sódio (Vetec) 0,02 mol/L, 1 mL de ácido p-sulfonílico (Synth) 0,25% diluído em HCl (Vetec) 0,09 mol/L e 2,2 ml de solução tampão composta de 23% de glicina 0,1mol/L, 23% de NaCl 0,1mol/L e 56% de NaOH 0,1mol/L. Também foi preparada uma solução com todos os componentes menos o triclosan para ser utilizada como branco. As soluções nas diversas concentrações foram diluídas com água Milli-Q® até o volume de 10 mL e mantidas por trinta minutos sob refrigeração para a posterior análise em um espectrofotômetro UV-Vis da marca Kasuaki, usando cubetas de quartzo com capacidade de 3 mL e em comprimento de onda de 452 nm. Para a validação do método, as análises foram feitas em triplicata. Na presente pesquisa, 5 amostras de água superficial coletadas nos meses de abril e maio de 2016, a jusante da ETE, foram pré-concentradas através de processo de extração em fase sólida (SPE) com cartuchos da Marca Applied Separation. A ativação do cartucho e a extração foram realizadas com etanol (Synth), em volume de 6 mL, partindo-se de 300 mL das amostras para a pré-concentração. Todas as amostras foram submetidas à reação de diazotação com procedimento igual ao utilizado para os padrões.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação do método analítico passou por processo de avaliação visando atestar a sua eficiência em rotina, ou seja, foi validado. A linearidade foi determinada segundo ANVISA (BRASIL, 2003), através da análise em triplicata de 5 concentrações distintas (2 μg/mL, 6 μg/mL, 12 μg/mL, 18 μg/mL e 24 μg/mL), obtendo-se um coeficiente de correlação médio (R^2) de 0,9905 a partir de três curvas analíticas, e alcance de 80% a 120% da concentração teórica do teste. A equação da reta é dada por: $y=0{,}00471+0{,}00181x$, e a exatidão mínima de 95,5% para o nível inferior de concentração (2 μg/mL). Com desvio padrão máximo de ± 0,004, a precisão obtida em relação aos pontos que compõem a curva analítica, foi de 11,2% o que pode ser considerado um valor dentro do esperado para a presente metodologia. A curva analítica (Figura 1) foi obtida através do software Origin®, e a partir da equação da reta foram calculadas as concentrações para as amostras reais coletadas no Rio Verde, onde suas águas recebem o efluente tratado da ETE. Os resultados

demonstraram que a metodologia estabelecida apresenta os requisitos necessários para a quantificação do composto triclosan na faixa estudada.

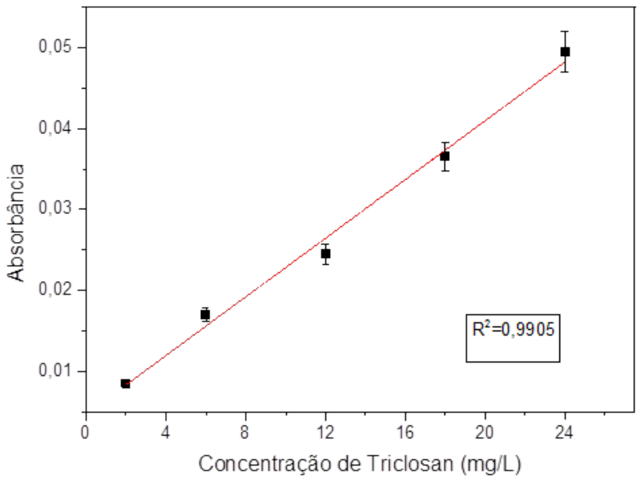


Figura 1. Curva Analítica: Análise espectroscópica para soluções padrão de Triclosan.

As amostras de água superficial analisadas foram numeradas de 1 a 5, correspondendo às coletas realizadas nos dias 05 e 25 de abril de 2016 (amostras 1 e 2, respectivamente), e amostras coletadas nos dias 02, 07 e 23 de maio de 2016 (amostras 3, 4 e 5, respectivamente). Aplicando-se a equação y=0,00471+0,00181x foram obtidos os resultados para a concentração de Triclosan (Tabela 1).

Amostras	Absorbância	Concentração de Triclosan no volume pré-concentrado (μg/mL)	Concentração de Triclosan na Amostra (μg/mL)
1	0,0101	2,978	0,099
2	0,0158	10,211	0,204
3	0,0129	7,541	0,151
4	0,0079	2,937	0,059
5	0,0082	3,213	0,064

Tabela 1. Dados obtidos a partir da Análise Espectroscópica

Os resultados obtidos indicam a presença do composto triclosan em todas as amostras, variando a concentração de 0,05 a 0,2 μg/mL. Apesar de os valores encontrados serem considerados nível traço, suas consequências a longo prazo devem ser consideradas. A técnica de extração em fase sólida permitiu pré-concentrar o analito, sendo possível detectar o composto em pequenas quantidades por meio da metodologia empregada.

Outros estudos apresentaram resultados semelhantes: Nag, Sakar e Manna (2018) encontraram concentrações de 1,1 a 9,65 μg/L de TCS em amostras de água do Rio Gomti na Índia. Em 2018, Ma e colaboradores relataram a presença de TCS em amostras de água superficial ao longo do curso médio do Rio Yangtzé na China. As amostras foram pré-concentradas de maneira semelhante ao presente trabalho, e analisadas em um espectrômetro com detector de massa acoplado, com quantificação através de curva analítica. Além disso, os estudos realizados por CHEN et al. (2019) e BROSE et al. (2019) também detectaram o TCS em estações de tratamento de águas residuais.

4 I CONCLUSÃO

A Metodologia empregada foi adequada para a detecção de TCS em amostras de água superficial, associando-se a extração em fase sólida com a espectroscopia de absorção molecular.

As análises realizadas permitiram detectar TCS nas amostras de água superficial a jusante da ETE, em todas as coletas. Visto que o TCS está se revelando como um poluente ambiental, sua presença em um afluente do Rio Pitangui, principal manancial de abastecimento da cidade de Ponta Grossa, traz preocupação e revela que os métodos de tratamento não são suficientes para sua eliminação. Ainda que, nas concentrações encontradas, o TCS possa não representar risco imediato, trata-se de uma advertência que deve ser considerada.

REFERÊNCIAS

BRASIL. ANVISA. Resolução-RE Nº 899, de 29 de maio de 2003.

BROSE, Dominic A. et al. A reduction in triclosan and triclocarban in water resource recovery facilities' influent, effluent, and biosolids following the US Food and Drug Administration's 2013 proposed rulemaking on antibacterial products. **Water Environment Research**, v. 91, n. 8, p. 715-721, 2019.

CHEN, Jing et al. Nationwide reconnaissance of five parabens, triclosan, triclocarban and its transformation products in sewage sludge from China. **Journal of hazardous materials**, v. 365, p. 502-510, 2019.

CHEN, Zhi-Feng et al. Contamination and risk profiles of triclosan and triclocarban in sediments from a less urbanized region in China. **Journal of hazardous materials**, v. 357, p. 376-383, 2018.

DAUGHTON, Christian G. Non-regulated water contaminants: emerging research. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 24, n. 7-8, p. 711-732, 2004.

ERICKSON, B. E. Analysing the ignored environmental contaminants**. Environmental Science & Tecnology**, v. 36, p. 140-145, 2002.

FORTUNATO, Eduardo Deon et al. Maternal exposure of triclosan causes fetal development restriction and female reproductive alterations in rat offspring/A exposição materna ao triclosan causa restrição ao desenvolvimento fetal e alterações reprodutivas femininas na prole de ratos. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 4, p. 18745-18764, 2020.

HUANG, Hongyu et al. The in vitro estrogenic activities of triclosan and triclocarban. **Journal of Applied Toxicology**, v. 34, n. 9, p. 1060-1067, 2014.

LUMBRERAS-GONZALO, R.; LANDALUZE-SANZ, J.; CÁMARA, C. Analytical performance of two miniaturised extraction methods for triclosan an methyltriclosan, in fish roe and surimi samples. **Food Chemistry**, v. 146, p. 141–148, 2014.

MA, Xiuqi et al. Occurrence of benzophenones, parabens and triclosan in the Yangtze River of China, and the implications for human exposure. **Chemosphere**, v. 213, p. 517-525, 2018.

MAGRO, Cátia et al. Emerging organic contaminants in wastewater: Understanding electrochemical reactors for triclosan and its by-products degradation. **Chemosphere**, v. 247, p. 125758, 2020.

MARTINS, Diana et al. Effects of 4-MBC and triclosan in embryos of the frog Pelophylax perezi. **Chemosphere**, v. 178, p. 325-332, 2017.

NAG, Subir Kumar; DAS SARKAR, Soma; MANNA, Sanjib Kumar. Triclosan–an antibacterial compound in water, sediment and fish of River Gomti, India. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 28, n. 5, p. 461-470, 2018.

OLANIYAN, L. W. B.; MKWETSHANA, N.; OKOH, A. I. Triclosan in water, implications for human and environmental health. **Springerplus**, v. 5, n. 1, p. 1639, 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental. 5a ed. São Paulo: Editora Bookman Artmed S.A, 2002.

TIBURTIUS, E. R. L.; SCHEFFER, E. W. O. Triclosan: Destino no Meio Ambiente e Perspectivas no Tratamento de Águas de Abastecimento Público, **Revista virtual de Química,** p. 1144-1159, 2014.

WEATHERLY, Lisa M.; GOSSE, Julie A. Triclosan exposure, transformation, and human health effects. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B**, v. 20, n. 8, p. 447-469, 2017.

CAPÍTULO 14

APLICAÇÃO DE MICROCRISTAIS DE β-(AG_2MOO_4) NA DESCOLORAÇÃO DOS CORANTES ORGÂNICOS AZUL DE METILENO E RODAMINA B

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 13/01/2021

Francisco Henrique Pereira Lopes
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/5348235843440580
https://orcid.org/0000-0002-4377-5311

Luis Fernando Guimarães Noleto
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/0270256521695721

Vitória Eduardo Mendes Vieira
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/8135130294732675

Amanda Carolina Soares Jucá
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/7192615906274265

Keyla Raquel Batista da Silva Costa
Universidade Federal do Piauí
http://lattes.cnpq.br/4431601733224110

Marta Silva de Oliveira
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/3620702840768506

Priscila Brandão de Sousa
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/8721781190600660

Yáscara Lopes de Oliveira
Universidade Federal do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/2680373714161096

Gustavo Oliveira de Meira Gusmão
Universidade Estadual do Piauí
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/3323784600707192

RESUMO: É cada vez mais frequente, a busca por processos e materiais químicos que possam ser usados para o tratamento de efluentes industriais. As indústrias têxteis estão inseridas entre os setores industriais que mais poluem, pois empregam em grande escala corantes orgânicos sintéticos para tingir tecidos e couros. Dentre os corantes mais utilizados destacam-se a Rodamina B (RB) e o Azul de Metileno (AM). Na tentativa de atenuar os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto desses contaminantes, vem sendo empregado os Processos Oxidativos Avançados (POA´s), dando destaque a fotocatálise heterogênea com o uso de catalisadores a base de óxidos metálicos. Dentre esses óxidos metálicos, o Molibdato de prata (Ag_2MoO_4) tem despertado interesse, devido sua atividade fotocatalítica, aplicações em cintiladores e fotoluminescente, em lasers, fibras ópticas. Neste capítulo de livro, é relatado, a síntese pelo método sonoquímico de microcristais de β−(Ag_2MoO_4), sua caracterização pela técnica de difração de raios−X (DRX), refinamento estrutural pelo método de Rietveld e espectroscopia ultravioleta-visível (UV−Vis)

à temperatura ambiente, também se investigou as propriedades fotocatalíticas desses microcristais na descoloração das soluções aquosas dos corantes orgânicos RB e AM, em um sistema fotocatalítico com quatro lâmpadas de UV (λ_{max} = 254 nm). Vale ressaltar que, os testes fotocatalíticos foram realizados com e sem a presença do sequestrante p-benzoquinona (p-BQ), para ambos as soluções dos corantes. Os padrões de DRX e o refinamento Rietveld indicam que todos os microcristais de β−(Ag_2MoO_4) apresentam estrutura cúbica do tipo espinélio. Os espectros de UV−Vis evidenciaram que o valor de energia de banda proibida foi de 3,26eV. Por fim, demostrou-se que a atividade fotocatalítica dos microcristais podem ser aumentadas com a utilização do sequestrante p-BQ, 91,6% para a solução do corante AM e 82,3% para solução de corante RB, em um tempo de exposição 160 min a luz de UV-Vis.
PALAVRAS-CHAVE: Molibdato de prata, β−(Ag_2MoO_4), Fotocatálise, Sequestrante, p-Benzoquinona.

APPLICATION OF β-(AG_2MOO_4) MICROCRYSTALS IN THE DECOLORATION OF ORGANIC DYES BLUE METHYLENE AND RHODAMINE B

ABSTRACT: It is more and more frequent, a search for processes and chemical materials that can be used for the treatment of industrial effluents. The textile industries are among the industrial sectors that pollute the most, as they use synthetic dyes on a large scale for their fabrics and fabrics. Between the most used dyes stand out Rhodamine B (RhB) and Methylene Blue (MB). In an attempt to mitigate the environmental impacts caused by the incorrect disposal of these contaminants, Advanced Oxidative Processes (POA's) have been recorded, emphasizing heterogeneous photocatalysis with the use of catalysts based on metal oxides. Among these metal oxides, Silver molybdate (Ag_2MoO_4) has aroused interest, due to its photocatalytic activity, applications in scintillators and photoluminescent, in lasers, optical fibers. In this book chapter, it is reported the synthesis by the microcrystals sonochemical method β−(Ag_2MoO_4), its characterization by the X-ray diffraction technique (XRD), structural refinement by the Rietveld method and ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) at room temperature, also investigated the photocatalytic properties of these microcrystals in the degradation of the aqueous solutions of organic dyes RhB and MB, in a photocatalytic system with four UV lamps (λ_{max} = 254 nm). Worth evident that photocatalytic tests were carried out with and without the presence of the p-Benzoquinone (p-BQ) scavenger, for both dye solutions. The XRD patterns and the Rietveld refinement indicate that all microcrystals β−(Ag_2MoO_4) have the spinel-like cubic structure. The UV-vis spectra show that the prohibited band energy value was 3.26 eV. Finally, it was demonstrated that the photocatalytic activity of the microcrystals can be increased with the use of the p-BQ scavenger, 91.6% for the MB dye solution and 82.3% for the RhB dye solution, in a 160 min exposure time to UV-Vis light.
KEYWORDS: Silver molybdate, β−(Ag_2MoO_4), Photocatalysis, Scavenger, p-Benzoquinone.

1 | INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o elevado crescimento populacional e o aumento da atividade industrial no Brasil têm gerado muitos problemas ambientais, segundo a Normativa Brasileira - NBR 9800/1987, grande parte dos efluentes líquidos, os quais são despejados em corpos hídricos, são provenientes de estabelecimentos industriais e a maioria desses

efluentes não são tratados devidamente antes do descarte. Dentre os setores industriais que mais poluem, destacam-se as indústrias têxteis, que empregam em grande escala corantes orgânicos sintéticos para tingir tecidos e couros. Além de serem utilizados nesse tipo de setor industrial, os corantes organicos também são encontrados em industrias farmacêuticas, alimentícias e na produção de tintas de impressoras (LOMAX e LEARNER, 2006; MUTHU, 2017; LELLIS et al., 2019).

A Rodamina B (RB), por exemplo, é um corante catiônico de coloração rosa muito empregado em tais setores industrias, este pigmento pertence à classe dos Xantenos, apresentando um anel tricíclico substituído com um átomo de oxigênio em ponte. Além disso, a RB é altamente solúvel em água e frequentemente usados no tingimento de papéis e algodão, como biomarcador e rastreamento de água (FRY, ATWOOD e DUNBAR, 2010; OLIVEIRA, 2012). Outro corante usualmente empregado é o Azul de Metileno (AM), também utilizado em indústrias têxteis, pertence à classe dos Quinonimina, subgrupo Tiazina. consiste em um corante catiônico, com carga positiva descentralizada e existe na forma de monômero em soluções aquosas de concentração $1x10^{-5}$ $mol.L^{-1}$, no qual o espectro de absorção visível apresenta uma banda em 664 nm (ALMEIDA, 2015 e KRAY, 2016).

A consequência extensiva do uso de corantes nas indústrias se dá quando esses efluentes são descartados de forma irregular, podendo atingir rios e estações de água, comprometendo assim o abastecimento da população e o sistema aquático como um todo, além da poluição visual. Ademais, as bactérias que ajudam a degradar os corantes, por sua vez, produzem substâncias com potencial carcinogênico, ameaçando a água e o solo das produções agrícolas (SOUSA, 2016 e CERVANTES et al., 2009).

Diante disso, nos últimos anos, foram desenvolvidos inúmeros processos que podem ser usados afim de remediarem os impactos ambientais gerados pelo descarte desses efluentes líquidos, entre eles pode-se destacar: os processos biológicos (aeróbio, anaeróbio, enzimático, entre outros), processos físicos (decantação, filtração, adsorção) e processos químicos (incineração, eletroquímico e processos oxidativos avançados) (SENA, 2016).

Os processos oxidativos avançados (POA's) tem ganhado grande destaque no tratamento desse tipo de resíduos, uma vez que os mesmos, permitem o tratamento dos efluentes líquidos baseando-se na geração de radicais livres de hidroxila (OH^{*}) como oxidantes, capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos. Os POA's são divididos em classes de processos tais como: fotocatálise, fotólise, processos fenton e foto fenton, que tem como objetivo a descontaminação por meio da mineralização de poluentes às substâncias inertes tais como: compostos inorgânicos, CO_2 e H_2O (AQUINO, 2016; KUMAR, 2018 e MARTÍNEZ-LÓPEZ, 2019).

A degradação fotocatalítica de corantes orgânicos por meio dos POA's, em particular, tem sido bastante relatada (KHATAEE, 2015 e COSTA, 2020), devido à grande necessidade de remoção desses tipos de efluentes industriais, a fim de resolver ou minimizar os impactos

ambientais. Dessa forma, vem sendo desenvolvido ao longo dos anos materiais cerâmicos que apresentam boa atividade fotocatalítica em conjunto com o aprimoramento dos POA's para o tratamento de águas residuais (ZANG *et al*, 2014).

De acordo com a literatura, tem se aplicados novos métodos para melhoramento dos processos fotocatalíticos, podendo citar o uso de sequestrante como: os álcoois alifáticos (ROH), bicarbonato que são utilizados como sequestrantes de radical hidroxila, EDTA como sequestrante de vacância, azida de sódio (NaN_3) o p-benzoquinona (p-BQ) e tiron (1,2-dihidroxibenzeno 3,5-dissulfonato de sódio) muito reativo com O_2, por esse motivo esses são empregados como sequestrantes de oxigênio, que estão vacância (buraco) que se forma durante a degradação fotocatalítica, com isso a há um aumento na formação de radical hidroxila e do potencial catalítico de um material (ALAM, 2003; CHEN, 2006 e RAO, 2009)

Em relação aos óxidos metálicos utilizados na aplicação fotocatalítica, os molibdatos vem se mostrando materiais promissores, além de possuírem outras várias aplicações, tais como: cintiladores, fotoluminescentes, lasers e fibras ópticas (RANGEL. et al. 2012 e SILVA, 2017).

O Molibdato de prata (Ag_2MoO_4), em particular, apresenta dois tipos de estrutura eletrônica, dependendo das condições de pressão que cristal é submetido. A temperatura ambiente, o Ag_2MoO_4 exibe uma estrutura cúbica do tipo espinélio relacionada a fase beta (β), que é mais estável na natureza sobre condições ambientes. Entretanto, quando submetida a altas pressões hidrostáticas, estes cristais apresentam estrutura tetragonal associada a fase alfa (α) que é metaestável (FERREIRA, 2018 e NG, 2015)

Portanto, neste capitulo de livro, foi sintetizado microcristais de β-(Ag_2MoO_4) pelo método sonoquímico e realizado a investigação das suas propriedades fotocatalíticas na degradação dos corantes têxtis RB e AM sob irradiação de luz visível (Vis) e ultravioleta (UV) e avaliado também a influência do uso do sequestrante p-Benzoquinona na fotocatálise desses corantes.

2 | METODOLOGIA

2.1 Reagentes

Todos os reagentes empregados nesse trabalho possuem elevado grau de pureza, são eles: Molibdato de sódio dihidratado ($Na_2MoO_4 . {}_2H_2O$/pureza 99,5%), Nitrato de prata ($AgNO_3$/pureza 99,99%), p-Benzoquinona ($C_6H_4O_2$/pureza 98%), corante Rodamina B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$/pureza 95%), corante Azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S$/pureza 95%) e água deionizada.

2.2 Síntese dos microcristais β-(Ag_2MoO_4)

Os microcristais de Molibdato de Prata (β-(Ag_2MoO_4)) foram obtidos pelo método

sonoquímico, empregando um aparelho ultrassônico (modelo Branson CPX-1800 com frequência de 42 kHz). Para isso, utilizou-se uma quantidade de 2×10^{-3} mol dos sais $Na_2MoO_4 \cdot {}_2H_2O$ e $AgNO_3$, bem como, 200 mL de água deionizada (como solvente), tal rota de síntese é proposta por Cunha et. al (2015), mostrada na Fig. 1.

Por meio dessa rota de síntese é possível obter microcristais de β-(Ag_2MoO_4) com uma morfologia mais definida, visto que, o método possibilita um maior controle do tamanho dos cristais, bem como de suas formas.

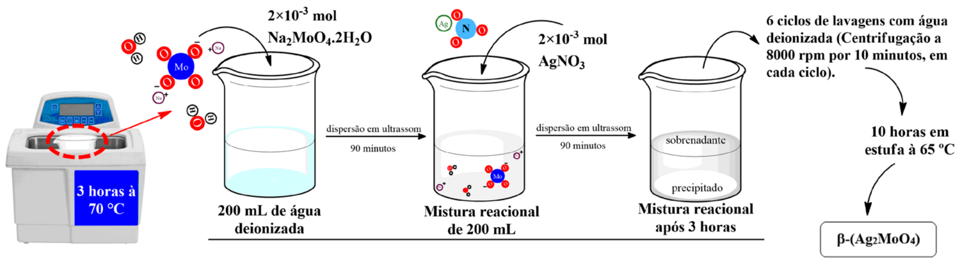


Figura 1: Esquema representativo da rota de síntese dos microcristais de β-(Ag_2MoO_4).

Fonte: Autoria própria, 2021.

2.3 Caracterização dos microcristais β-(Ag_2MoO_4)

Os padrões de Difração de Raios-X (DRX) foram obtidos usando um difratômetro (XRD 6000, Shimadzu, Japão) com uma fonte de radiação Cu-Kα (λ = 0,15406 nm), um filtro de níquel e aplicando uma tensão e corrente de aceleração de 40 kV e 30 mA. Os ângulos de difração de Bragg (2θ) foram obtidos nas faixas de 10–110° em passos de 0,02°. A análise estrutural e microestrutural dos dados de DRX foram obtidas pela rotina de refinamento Rietveld utilizando o software Toolbar FullProf Suite Program© versão (3.00).

Os espectros de Ultravioleta-visível com reflectância difusa das amostras em fase solida foram obtidos com o equipamento Shimadzu, modelo UV-2600 com esfera integrada na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm. Em seguida os espectros foram modelados pelas equações matemáticas de Kubelka-Munk para se obter os valores de energia de *band gap* das transições indiretas.

2.4 Ensaios fotocatalíticos

As propriedades fotocatalíticas dos microcristais de β-(Ag_2MoO_4) foram avaliadas na descoloração de soluções aquosas dos corantes RB e AM, ambos com concentração inicial de 1×10^{-5} mol.L^{-1}, em um reator fotocatalítico composto por quatros lâmpadas de luz UV-vis, acoplada ao banho utratermostático e um exaustor, como mostrado na Fig. 2. Além disso, foram realizados os testes fotocatalíticos empregando um agente sequestrante de radicais

e íons superóxidos ($O2^{\bullet-}$), nesse caso, a p-BQ.

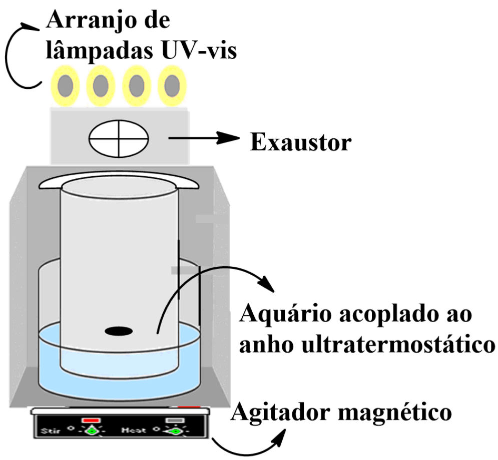


Figura 2: Reator fotocatalítico acoplada ao banho utratermostático.

Fonte: Autoria própria, 2021.

Em cada ensaio fotocatalítico, 50 mg do catalisador foi disperso por ultrassom em 50 mL da solução dos corantes. No caso do teste com o agente sequestrante, a p-BQ foi adicionada juntamente com o catalisador.

Em seguida, todas as soluções foram mantidas sob agitação magnética e temperatura controlada, durante 30 minutos no escuro para avaliar o equilíbrio de adsorção/dessorção. Após esse tempo, as soluções foram irradiadas pelo arranjo de lâmpadas UV-vis e permaneceram sob as mesmas condições de agitação e temperatura por mais 160 minutos.

Além disso, testes sem o uso do catalisador também foram realizados para avaliar a resistência dos corantes frente a irradiação, eles seguiram os mesmos passos dos testes anteriores. Por fim, foram coletadas alíquotas de 3 mL em tempos periódicos, estas foram centrifugadas à 8000 RPM e analisadas em espectrofotômetro de UV-Vis.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise de padrões de DRX

As análises de DRX foram realizadas com objetivo de verificar o grau de ordem e desordem ao longo alcance, bem como a periodicidade da rede cristalina para os cristais β-(Ag_2MoO_4) sintetizados pelo método sonoquímico (SQ) a 70 ºC por 3 horas com 200 mL de H_2O, visto na Fig. 3.

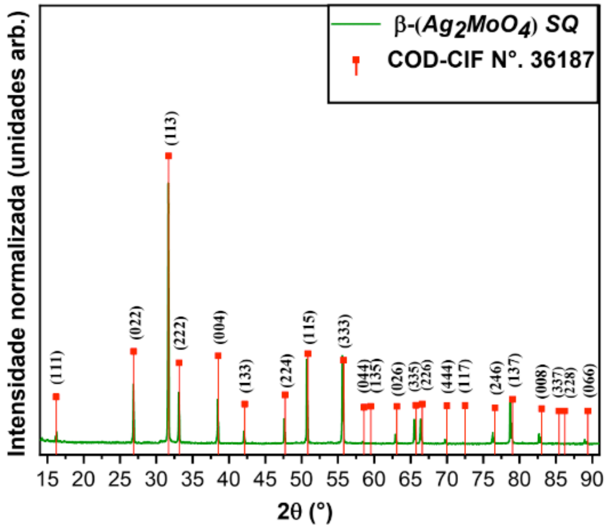


Figura 3: Padrões de DRX normalizados para os cristais puros de β-(Ag_2MoO_4) sintetizados pelo método sonoquímico (SQ) a 70 ºC por 3 horas com 200 mL de H_2O. As linhas verticais (I) indicam as respectivas posições e intensidades encontradas na placa COD-CIF nº 36187 correspondente à fase beta (β) do Ag_2MoO_4 e estrutura cúbica.

Segundo os padrões de DRX, mostrados na Fig. 3, os cristais de β-(Ag2MoO4) exibem picos de difração nítidos e bem definidos, desta forma, pode -se atribuir a um bom grau de ordem estrutural a longo alcance para este microcristais. É possível ainda aferir que todos os padrões de DRX podem ser indexados a uma estrutura cúbica do tipo espinélio com grupo espacial ($Fd\bar{3}m$) e com grupo de pontos de simetria (O^7_h).

Tais resultados estão de acordo com que a literatura reporta para microcristais de β-(Ag_2MoO_4) (GOVEIA, et. al., 2014; FOGGI, et. al., 2020). Não foram detectados, quaisquer picos de difração relacionados ao óxido de prata (Ag_2O) ou nanopartículas de prata reduzida (Ag^0). Pode-se observar que todos os picos de DRX estão bem indexados aos resultados contidos no banco de dados Crystallography Open Database (COD) a ficha cristalográfica (CIF) com base nº 36187 e artigos recentes relatados na literatura (FERREIRA, et. al, 2019; WARMUTH, et. al., 2020).

3.2 Rietveld refinement analyses

Com objetivo de confirmar os dados qualitativos observados através da análise de DRX foram realizados o refinamento estrutural pelo método de Rietveld, conforme ilustrado nas Fig. 4. Além disso, obteve-se ainda os parâmetros de rede e posições atômicas dos microcristais β-(Ag_2MoO_4), apresentados na Tab. 1.

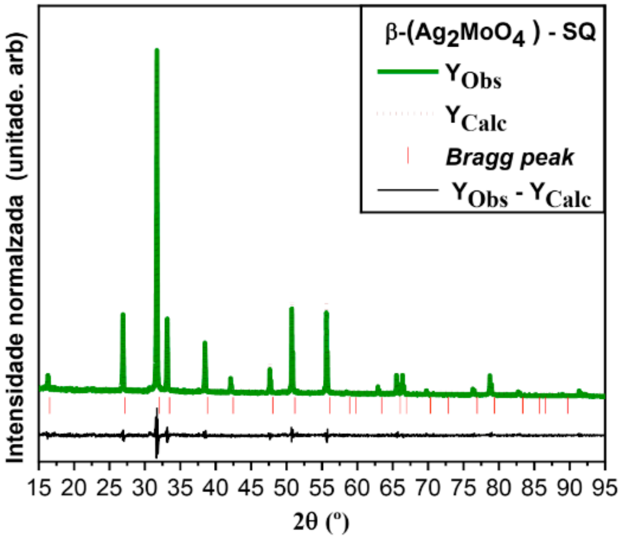


Figura 4: Gráfico de refinamento de Rietveld dos cristais de β-(Ag_2MoO_4) sintetizado pelo método sonoquímico (SQ) a 70 ºC por 3 horas com 200 mL de H_2O. As linhas verticais (I) indicam as respectivas posições e intensidades encontradas na placa COD-CIF nº 36187 correspondente à fase beta (β) do Ag_2MoO_4 e estrutura cúbica.

O método de Rietveld é baseia-se na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural. Os padrões experimentais (Y_{Obs}) são ajustados para se adequar aos padrões calculados (Y_{Calc}), para assim, fornecer os parâmetros estruturais do material e o perfil de difração (RIETVELD, H.M., 1967; FINGER, LW; COX, DE; JEPHCOAT, AP, 1994).

Os dados dispostos na Tab. 1, isto é, os parâmetros ajustados e calculados, indicam que o refinamento estrutural obtido é condizente para a estrutura cúbica, no qual, *a* = *b* = *c* (14.817424 Å).

Átomos	x	*y*	*z*	U_{iso}
Ag	0.625	0.625	0.625	0.2776
Mo	0.0	0.0	0.0	0.243345
O	0.357968	0.357968	0.357968	0.400052

a = 14.817424 Å; *b* = 14.817424 Å; *c* = 14.817424 Å; α = 90º; β = 90º; γ = 90º; Volume: 325,255 $Å^3$; ρ = 1,53 g/cm³ and μ = 558,53 cm²/g; Rp = 10,1015%; Rwp = 13,6236 Rexp = 10,8119 GoF = 1,260052

Tabela 1: Dados obtidos a partir do refinamento de Rietveld para os cristais β-(Ag_2MoO_4) sintetizado pelo método sonoquímico (SQ) a 70 ºC por 3 horas com 200 mL de H_2O

Com base nos dados mostrados na Tab. 1, pode-se observar ainda, que não há variação nas posições atômicas relacionadas com os átomos de oxigênio (O), átomos de

prata (Ag) e molibdênio (Mo), pois estes permanecem fixos nas suas posições estruturais, o que indica que não há a existência de distorções na estrutura dos grupos octaédricos [AgO_6] e nos grupos tetraédricos [MoO_4]. Na Tab. 1, os parâmetros de ajuste (Rp, Rexp, Rwp e GoF) indicam que os resultados de refinamento são confiáveis e consistentes com uma estrutura cúbica do tipo espinélio sem nenhuma fase secundária ou deletéria. Portanto, os dados de refinamento Rietveld confirmaram os dados obtidos na análise de DRX.

3.3 Análise de ultravioleta-visível

As medidas de Ultravioleta-visível foram realizadas para se obter o valor da “band gap” óptico, ilustrada na Fig. 5. O valor de gap óptico de energia (Egap) foi calculado por meio da equação proposta por Kubelka e Munk (KUBELKA, P.; MUNK-AUSSI, 1931), está basear-se na transformação de reflectância difusa para avaliar os valores de (Egap) com boa precisão.

A extrapolação da reta de ajuste linear dos espectros da Fig. 5, nos permitiu obter o valor de “band gap” do material estudado. Para os microcristais de β-(Ag_2MoO_4) o valor do “gap foi de 3,26 eV. Tal valor obtido está de acordo com aqueles encontrados na literatura para o Ag_2MoO_4, que variam de 3,2 a 3,36 eV (FOGGI, et. al., 2020). De acordo, com os cálculos teóricos, os microcristais apresentam um espectro de absorção óptica governada por transições eletrônicas do tipo indiretas, esse fato está associado ao processo de absorção eletrônica, no qual os elétrons localizados nos estados mínimos de energia na banda de condução (BC) são capazes de retornarem para estados de energia máxima na banda de valência (BV) em pontos distintos nas zonas de Brillouin (GOVEIA, et. al., 2014).

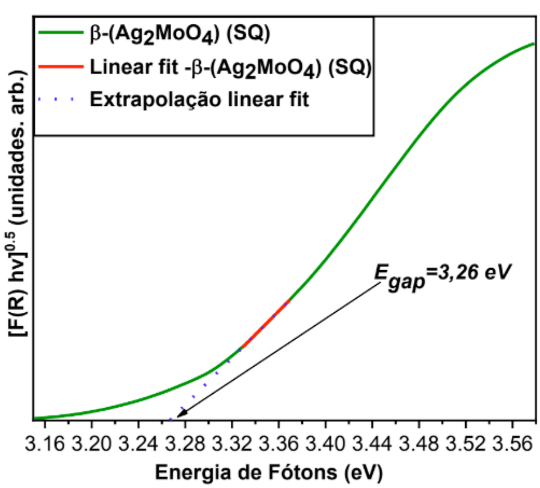


Figura 5: Espectro de UV-Vis por Reflectância difusa para a amostra dos microcristais β-(Ag_2MoO_4) sintetizados pelo método sonoquímico (SQ) a 70 ºC por 3 horas com 200 mL de H_2O.

Esta variação para os valores de “band gap” para esse material pode estar relacionada com a emprego de vários métodos de síntese diferentes na obtenção de microcristais β-(Ag_2MoO_4) de, ocasionando dessa forma a formação de materiais com modificação em suas texturas, propriedades e morfologias (CUNHA, et. al., 2015).

3.4 Testes fotocatalíticos

A Fig. 6(a-b) mostram o processo de fotólise das soluções aquosas dos corantes Azul de Metileno (AM) (JÚNIOR et al., 2019) e Rodamina B (RB) (PAULINO et al., 2015), enquanto a Fig. 6(c-d) mostram as atividades fotocatalíticas dos microcristais de β-(Ag_2MoO_4) sintetizados pelo método SQ para as soluções dos corantes, avaliadas pelas mudanças temporais nos espectros de absorção de UV-Vis dos corantes sob irradiação Visível e UV-C.

O corante RB apresentou banda máxima de absorção de 553 nm, enquanto o AM em 664 nm, corroborando com a literatura (KHATRI e RANA, 2020; BHAT, 2020). No processo de fotólise Fig. 6(a-b), foi possível observar uma pequena redução das bandas de absorção de ambos corantes, indicando uma baixa eficiência de descoloração nas soluções desses corantes, demostrando assim a alta resistência das soluções quando expostas somente à irradiação de luz Visível e UV-C durante o período de 160min de exposição.

Durante o processo de fotodegradação, Fig. 6(c-d) foi possível notar uma redução da absorção máxima das soluções dos corantes quando utilizado os microcristais de β-(Ag_2MoO_4) como catalisadores. Este fenômeno pode estar associado a formação de agentes oxidantes ($OH^\bullet$, O'_2 e $HO^\bullet_2$) responsáveis pela mineralização e ou descoloração de poluentes no processo fotocatalítico (PAULINO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2017; JÚNIOR et al., 2019). Na análise da Fig. 6 (e-f) observa-se que depois de 160 minutos de exposição a luz, a solução dos corantes na presença do catalisador β-(Ag_2MoO_4) de p-BQ a variação na intensidade dos picos de absorção da solução dos corantes foi maior.

Na Fig. 6(g) é possível observar a eficiência da fotodegradação dos corantes em função do tempo de exposição a luz, que foi estimada analisando a variação da intensidade dos picos de absorbância no comprimento especifico de cada corante. Fica evidente na Fig. 6(g), que os picos de absorbância para os corantes decaem de maneira drástica a partir de 0 minutos, quando se liga as lâmpadas e dá início a fotocatálise.

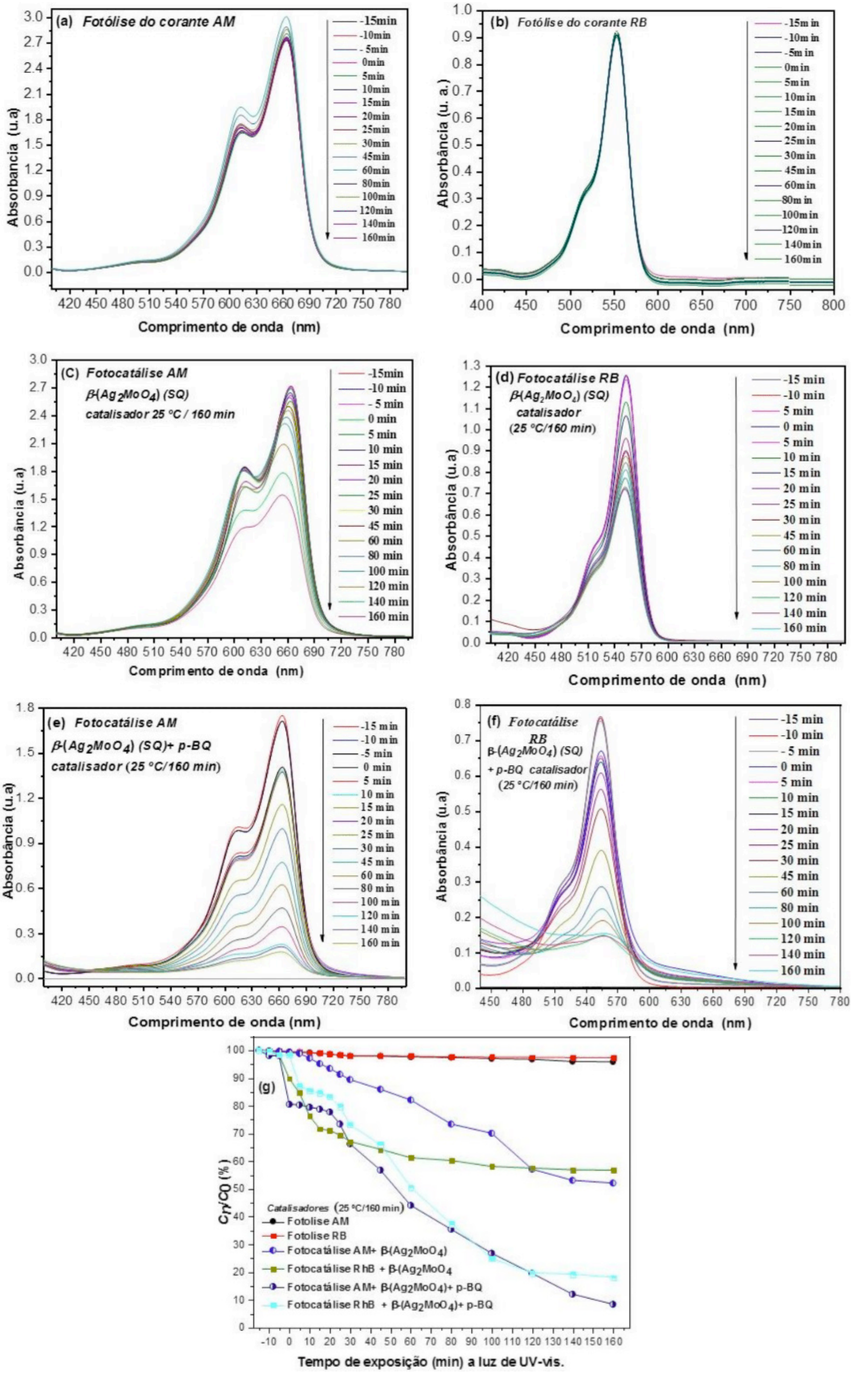


Figura 6(a-g): Resultados dos testes fotocatalíticos das soluções aquosas dos corantes AM e RB, sob exposição de 160 minutos a luz UV-visível. Fotólise do AM (a), fotólise do RB (b), fotocatálise do AM (c), fotocatálise do RB (d), fotocatálise do AM + p-BQ (e), Fotocatálise do RB + p-BQ (e) e decaimentos dos picos de absorção das soluções dos corantes AM e RB (g).

Na Tab. 2 estão reunidos, para efeito de comparação, os percentuais de taxa de fotodegradação das soluções aquosas dos corantes AM e RB após exposição à lâmpada UV-Vis por 160 minutos na presença ou não de p-BQ empregando os microcristais de β-(Ag_2MoO_4) como catalisador heterogêneo.

Corante	% de degradação	
	Sem p-BQ	Com p-BQ
Azul de Metileno	46,9	91,6
Rodamina B	43,3	82

Tabela 2: Porcentagem de fotodegradação dos corantes AM e RB após decorrido 160 min de exposição à lâmpada UV-Vis na presença do catalisador β-(Ag2MoO4) com e sem adição de p-BQ.

Os sequestrantes são comumente utilizados durante os processos fotocatalíticos a fim de avaliar a presença e relevância de espécies oxidantes no meio reacional e então compreender os possíveis mecanismos envolvidos na reação de degradação. No caso específico da p-BQ, esta é geralmente utilizada como sequestrante de radicais íons superóxidos ($O2^{\bullet-}$), formados após redução das moléculas de oxigênio presentes no meio pelos elétrons fotogerados na superfície do catalisador, levando então a formação de uma espécie estável sem efeito de degradação, reduzindo, portanto, o percentual de descontaminação do poluente (Schneider, J. T. et al. 2020). Neste trabalho, no entanto, a adição da p-BQ curiosamente exerceu um efeito diferente do esperado na degradação dos corantes AM e RB aumentando o percentual de degradação de ambos.

A literatura reporta que as quinonas podem sofrer foto-redução em sistemas aquosos produzindo radicais $HO^{\bullet}$ e semiquinonas. As quinonas também podem ser facilmente reduzidas a semiquinonas ($Q/Q^{\bullet-}$, E_0 = +0,29 V) após aprisionamento dos elétrons da banda de condução (e_{CB}^-) do catalisador, impedindo assim a recombinação elétron-buraco, deixando o buraco livre para oxidar a água formando mais radicais $HO^{\bullet}$ (Patel, K. B. et al. 1973; Ononye, A. I. et al. 1986; Edreva, A. 2005; Rodríguez, E. M. et al. 2015). Os radicais $HO^{\bullet}$ adicionais, se formados durante os processos citados anteriormente, podem atuar na degradação dos corantes AM e RB sinergicamente às espécies oxidantes formadas com a fotoativação do catalisador β-(Ag_2MoO_4), o que pode explicar os resultados apresentados na Tab. 2.

4 I CONCLUSÃO

Dessa forma, foi possível obter microcristais de β-(Ag_2MoO_4) pelo método sonoquímico (SQ) a 70 °C utilizado 200 mL de água como solvente. Os padrões de DRX

e o refinamento Rietveld indicaram que todos os cristais têm uma fase pura, relacionada com a estrutura cúbica do tipo espinélio. As medidas de UV-vis evidenciaram que o valor de banda proibida foi de 3,26 eV. Através da análise dos espectros de fotocatálise, pode-se observar uma redução na banda de absorção a solução dos corantes orgânicos AM e RB. O melhor resultado em relação a taxa de descoloração, foi para a solução do AM, cerca de 46,6%, já a RB foi de 43,3%, indicando assim, que uma provável degradação do grupo poluentes desses corantes. A respeito da influência do sequestrante p-BQ, observou-se um efeito não esperado, pois houve, um aumento significativo no percentual da taxa de descoloração das soluções, 91,6% para o AM e 82,3% para a RB, fato que pode estar associado ao efeito sinergético de espécies oxidantes, formadas com a fotoativação do catalisador β-(Ag_2MoO_4), o que contribuiu na descoloração da solução dos corantes AM e RB.

REFERÊNCIAS

ALAM, M.S; RAO, B.S.M; JANATA, E. **OH reactions with aliphatic alcohols: Evaluation of kinetics by direct optical absorption measurement**. A pulse radiolysis study. Radiation Physics and Chemistry, 2003;

ALMEIDA, C. A. P. **Caracterização do Lutito Barro Branco e Avaliação de sua Capacidade como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno como Modelo**. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 2015;

BHAT, S. A. et al. **Highly efficient catalytic reductive degradation of Rhodamine-B over Palladium-reduced graphene oxide nanocomposite**. Chemical Physics Letters,754, 137724, 2020;

CERVANTES, T, N. M; ZAIA, D. A. M; SANTANA, H**. Estudo da fotocatálise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos**. Quim. Nova, São Paulo, v.32, n. 9, p. 2423-2428, 2009;

CHEN, Y; DIONYSIOU, D. D. **''TiO_2 photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods.''** Applied Catalysis B: Environmental, 2006;

COSTA, M. S. M. A. **Estudo de fotodegradação de corantes xantênicos utilizando os sistemas UV/TiO_2 e UV/S_2O_8**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2020;

EDREVA, A. **Generation and scavenging of reactive oxygen species in chloroplasts: a submolecular approach**. Agriculture, Ecosystems and Environment, 106, 119–133, 2005.

FERREIRA, E. A. **C. Obtenção de molibdatos de prata através do método sonoquímico para catálise do azul de metileno**. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018;

FERREIRA, E. A. C; ANDRADE, N. F ; BOMIO, M. R. D; MOTTA, F. V. **Influência do pH da solução na formação de molibdatos de prata obtidos por método sonoquímico e sua aplicação na degradação do azul de metileno**. Ceramics International;

FINGER, L. W; COX, D. E; JEPHCOAT, A. P. **Uma correção para a assimetria do pico de difração de pó devido à divergência axial**. Journal of Applied Crystallography, 27 (6), 892–900, 1994;

FOGGI, C. C. et. **Desvendando o papel dos microcristais β-Ag_2MoO_4 na melhora da atividade antibacteriana**. Ciência e Engenharia de Materiais: C, 110765, 2020;

FRY, T. L; ATWOOD, T; DUNBAR, M. R. **Evaluation of rhodamine B as a biomarker for raccoons.** Human-Wildlife Interactions. v. 4, p. 275-282, 2010;

GOUVEIA, A. F. et al. **Investigações experimentais e teóricas da estrutura eletrônica e propriedades fotoluminescentes de microcristais β-Ag_2MoO_4** Inorg. Chem., 53 (2014);

JÚNIOR, E. A. A. et al. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotocatalíticas de microcristais de β-Ag_2MoO_4 para degradação de poluentes orgânicos**.In: Da Silva, H. C. Gestão de Recursos Hídricos e Sustentabilidade. Ponta Grossa, PR: Atena Editora, 2019.p. 157-168;

KHATAEE, A. et al. **Ultrasonic Sonochemistry Sonocatalytic degradation of a textile dye over Gd-doped ZnO nanoparticles synthesized through sonochemical process**. Ultrasonics - Sonochemistry, [s.l.], v. 23, p. 219–230, 2015;

KHATRI, A; RANA, P. S. **Visible light assisted photocatalysis of Methylene Blue and Rose Bengal dyes by iron doped NiO nanoparticles prepared via chemical co-precipitation**. Physica B: Condensed Matter, 579, 411905, 2020;

KRAY, L. J. **Estudo cinético da fotodegradação de corantes comerciais utilizando semicondutores de óxido de tântalo sintetizados a partir de líquidos iônicos.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016;

KUMAR, M. S. et al. **Treatment of ternary dye wastewater by hydrodynamic cavitation combined with other advanced oxidation processes (AOP's)**. Journal of Water Process Engineering, [s.l.], v. 23, n. January, p. 250–256, 2018;

LELLIS, B; FÁVARO-POLONIO, C. Z; PAMPHILE, J. A; POLONIO, J. C. **Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms**. Biotechnology Research and Innovation. v. 3, p. 275-290, 2019;

LOMAX, S. Q; LEARNER, T. **A Review of the Classes, Structures, and Methods of Analysis of Synthetic Organic Pigments**. Journal of the American Institute for Conservation. v. 45, p. 107–125, 2006;

MARTÍNEZ-LÓPEZ, S. et al. **Pulsed light for a cleaner dyeing industry: Azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light**. Journal of Cleaner Production, [s.l.], v. 217, p. 757–766, 2019;

MUTHU, S. S. **Sustainability in the Textile Industry**. Springer Singapore. p. 1–8, 2017;

NG, C. H. B; FAN, W.Y. **Uncovering Metastable α-Ag_2MoO_4 Phase Under Ambient Conditions. Overcoming High Pressures by 2,3-Bis(2-pyridyl)pyrazine Doping** Cryst. Growth Des. 15, 3032–3037, 2015;

OLIVEIRA, C. A. et al. **Well-designed β-Ag_2MoO_4 crystals with photocatalytic and antibacterial activity**. Materiais e Design, 115, 73-81, 2017;

OLIVEIRA, H. G. **Eletrodos porosos contendo TIO_2 e WO_3: propriedades eletroquímicas e atividade fotocatalítica para remoção do corante rodamina B e do hormônio 17 α -etinilestradiol em solução aquosa**. Tese de Doutorado apresentada Instituto de Química da UNICAMP, Campinas-SP, 2012;

ONONYE, A. I; MCINTOSH, A. R; BOLTON, J. R. **Mechanism of the Photochemistry of p-Benzoqulnone In Aqueous Solutions**. The Journal of Physical Chemistry, v 90, n 23, 1986;

PATEL, K. B; WILLSON, R. L. **Semiquinone free radicals and oxygen. Pulse radiolysis study of one electron transfer equilibria**. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1973;

PAULINO, T. R. S; ARAÚJO, R. S; SALGADO, B. C. B. **Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 20, 347-352, 2015;

RAO, Y. F; CHU, W. **''Reaction Mechanism of Linuron Degradation in TiO_2 Suspension under Visible Light Irradiation with the Assistance of H_2O_2."** Environmental Science & Technology, 2009;

Rietveld, H. M. **Perfis de linha de picos de difração de pó de nêutrons para refinamento da estrutura**. Acta Crystallographica, 22 (1), 151–152I, 1967;

RODRÍGUEZ, E. M; MÁRQUEZ, G; TENA, M; ÁLVAREZ, P. M; BELTRÁN, F. J. **Determination of main species involved in the first steps of TiO_2 photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin**. Applied Catalysis B: Environmental, 178, 44-53, 2015;

SCHNEIDER, J. T; FIRAK, D. S; RIBEIRO, R. R; ZAMORA, P. P. **Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations**. Physical Chemitry Chemical Physics, 27, 2020;

SENA, M. S. **Avaliação do potencial fotocatalítico do molibdato de Cério obtido pelo método EDTA CITRATO na degradação do Azul de metileno**. Dissertação de metrado do Programa de Pós-graduação em engenharia Química, UFRN, Natal, 2016;

SOUSA, S. P. **Degradação do corante tartrazina por fotocatálise**. 2016. 45f. Trabalho de conclusão de curso –Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016;

WARMUTH, L; RITSCHEL, C; FELDMANN, C. **Fotocatálise de Ag_2MoO_4 dependente de faceta, composição e comprimento de onda**. RSC Advances, 10 (31), 2020;

ZANG. Y; SELVARAJ, R; SILLANPAA, M; TAI, C. W**. Coprecipitates synthesis of $CaIn_2O_4$ and Its photocatalytic degradation of Methylene Blue by visible light**. Industrial e Engeneering Chemisty Rescarch, 2014.

CAPÍTULO 15

MÉTODOS ANALÍTICOS APLICADOS A POLUENTES EM ÁGUAS NATURAIS

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 21/02/2021

Marciano Fabiano de Almeida
Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte/MG
http://lattes.cnpq.br/7759953342197045

Ewerton Ferreira Cruz
Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Belo Horizonte/MG
http://lattes.cnpq.br/2709089724771845

RESUMO: Este capítulo apresenta uma breve descrição dos principais métodos que são aplicados à determinação e quantificação de poluentes em águas naturais. Sendo assim, foram ressaltadas as técnicas espectroscópicas, cromatográficas e eletroquímicas. Foram descritos os princípios básicos de cada método, suas aplicações e exemplos de poluentes a serem analisados.
PALAVRAS-CHAVE: Poluentes, águas naturais, espectroscopia, cromatografia, eletroquímica.

ANALYTICAL METHODS APPLIED TO POLLUTANTS IN NATURAL WATERS

ABSTRACT: This chapter presents a brief description of the main methods that are applied to the determination and quantification of pollutants in natural waters. Therefore, spectroscopic, chromatographic and electrochemical techniques were focused. The basic principles of each method, its applications and examples of pollutants to be analyzed were exposed.
KEYWORDS: Pollutants, natural waters, spectroscopic, chromatography, electrochemical.

1 I INTRODUÇÃO

A água é uma das substâncias mais importantes do planeta Terra, abrangendo desde para o abastecimento humano, como também para atividades agrícolas e industriais. No entanto, os recursos hídricos estão se tornando cada vez mais escassos por causa do crescimento populacional exponencial, das mudanças climáticas e da poluição das águas (LI *et al.*, 2020). Aliado a isso, um número cada vez maior de substâncias vem sendo incorporadas nos ambientes aquáticos (águas superficiais e subterrâneas) devido a vários fatores, entre esses, a urbanização dos grandes centros e as práticas agrícolas intensivas (GAVRILESCU *et al.*, 2015).

É possível observar nas últimas décadas o estabelecimento de legislações para o monitoramento e limitação da quantidade de substâncias perigosas no meio ambiente (por exemplo, pesticidas, derivados de petróleo, metais e íons) e mais recentemente uma preocupação com o surgimento de poluentes emergentes (PEs). Desta forma, faz-se necessário o uso de mecanismos normativos

para categorizar os recursos hídricos de acordo com a seu tipo de uso, bem como padrões de qualidade. Segundo a legislação brasileira, a definição da qualidade da água faz referência ao tipo de uso ao qual se destina, e estipula os padrões de qualidade na resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 2005 e suas modificações (BRASIL, 2005). Assim, é de fundamental importância o enquadramento dos recursos hídricos em classes específicas para que haja um maior controle da poluição bem como destinação para usos específicos dos mesmos.

De acordo com von Sperling (2005) quando se vai avaliar o impacto da poluição no corpo d`água e a eficácia das medidas de controle, há a necessidade da quantificação das cargas poluidoras afluentes ao corpo hídrico. E para atender as exigências da legislação, se faz necessário o uso de certos métodos analíticos padronizados e equipamentos apropriados.

Este capítulo apresenta uma suscita descrição de alguns métodos analíticos que podem ser aplicados para análise de poluentes em águas naturais. Técnicas espectroscópicas, técnicas cromatográficas, e técnicas eletroquímicas são empregadas com sucesso para análises aquosas em amostras ambientais.

Para atingir o objetivo desse capítulo, foi utilizada a pesquisa bibliográfica, onde foram selecionados os principais autores que trabalham os temas bem como artigos científicos para exemplificar a utilização dos métodos explicados.

2 I POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Segundo von Sperling (2005), entende-se por poluição das águas a adição de substâncias ou de formas de energia que, direta ou indiretamente, alteram a natureza do corpo d`água de uma maneira tal que prejudique os legítimos usos que dele são feitos. No entanto, esse conceito sobre poluição das águas cada vez mais vem se tornando mais abrangente em função de maiores exigências com relação ao uso racional e a conservação dos recursos hídricos (FALCÃO, 2011).

Os poluentes aquáticos são classificados baseados na sua natureza, conjuntamente com seus efeitos poluidores mais representativos. De acordo com von Sperling (2005), alguns tipos de poluentes podem ser classificados em: I) poluentes orgânicos biodegradáveis; II) poluentes orgânicos não-biodegradável; III) metais; e IV) nutrientes. Já os poluentes emergentes (PEs) abrangem uma ampla gama de produtos químicos sintéticos (como pesticidas, cosméticos, produtos de higiene pessoal e domésticos, produtos farmacêuticos, entre outros), que são utilizados em todo o mundo e indispensáveis para a sociedade moderna (GAVRILESCU *et al.*, 2015). Muitos desses poluentes são usados e liberados continuamente no meio ambiente, mesmo em quantidades muito baixas. Mesmo em pequenas quantidades alguns PEs podem causar toxicidade crônica, desregulação endócrina em humanos e animais selvagens aquáticos e desenvolvimento de resistência a

patógenos bacterianos (UNESCO, 2020).

3 I MÉTODOS ANALÍTICOS

O efeito de um certo composto no meio ambiente só é possível de se definir se métodos e técnicas analíticas são aplicadas, compreendendo, entre outros, a identificação do poluente, avaliação da exposição, caracterização do risco, quantidade/concentração e também dos aspectos da regulamentação legal (PIERZYNSKI, SIMS e VANCE, 2005). Deve-se destacar que "a terminologia adotada no Brasil estabelece que uma técnica refere-se ao instrumento utilizado e um método, ao procedimento adotado, o qual emprega uma determinada técnica instrumental" (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009, p.775)

De acordo com a definição do objetivo analítico, o problema deve ser abordado de forma metódica (ROUESSAC e ROUESSAC, 2007). Sendo assim, considerando-se a natureza do analito a ser determinado, o ponto de partida consiste na escolha de um método de análise: o método espectroscópico, o método eletroquímico, o método de separação, *etc*. Em seguida, deve-se escolher uma técnica. Por exemplo, se a cromatografia for escolhida como método, qual seria a melhor técnica: a cromatografia em fase gasosa ou em fase líquida? É importante observar que na maioria das vezes, os métodos que são utilizados para a identificação de uma determinada substância, por exemplo, a orgânica, não são os mesmos utilizados para identificação de outra classe de contaminantes, por exemplo, inorgânicos (POOJA *et al.*, 2020).

3.1 Métodos analíticos clássicos e instrumentais

Os métodos analíticos utilizados na quantificação de um analito podem ser divididas em duas classes: os métodos clássicos (tradicionais ou via úmida) baseados na medição de massa, quantidade de matéria e carga - que fornecem valores absolutos - e os métodos instrumentais, que trabalham com valores expressos como mg L^{-1}, mg kg^{-1}, µg m^{-3} e assim por diante (VAZ JR., 2018).

Até o início do século XX, a maioria das análises que envolviam separação de compostos químicos eram realizadas por extração, destilação ou por reações de precipitação. Nas análises qualitativas, os analitos de interesse eram tratados com reagentes apropriados, produzindo compostos que pudessem ser identificados por suas propriedades, tais como solubilidade, cor, pontos de fusão e ebulição (VAZ JR., 2018). Por outro lado, na análise quantitativa os compostos eram quantificados por meio de métodos razoavelmente simples e de boa precisão, como a gravimetria (medição de massa) e a volumetria/titulométria (medição de volume) - são exemplos típicos de métodos clássicos que são utilizados até hoje (HUSSAIN e KEÇILI, 2019; VAZ JR., 2018; SKOOG *et al.*, 2014).

De acordo com Skoog e colaboradores (2014), os métodos gravimétricos de análise baseiam-se em medidas de massa feitas com uma balança analítica, um instrumento que

fornece dados altamente exatos e precisos. Dessa forma, na análise gravimétrica, a massa de um determinado produto é usado para calcular a quantidade do analito presente na amostra original (HARRIS, 2011). Apesar de ainda ser utilizada atualmente, várias análises por gravimetria foram largamente substituídas por métodos instrumentais de análise, que são mais rápidos e menos trabalhosos (HARRIS, 2011).

Já os métodos volumétricos (ou titulométricos) incluem um amplo e poderoso grupo de procedimentos quantitativos baseados na medida da quantidade de um reagente de concentração conhecida que é consumida pelo analito (SKOOG et al., 2014). A partir dessa quantidade, a concentração do analito na amostra desconhecida pode ser determinada (HARRIS, 2011). Embora a análise volumétrica seja bastante antiga, existem diversas abordagens modernas, tais como o método potenciométrico para a identificação do ponto final de uma titulação (HUSSAIN e KEÇILI, 2019).

Algumas outras propriedades físico-químicas particulares de um determinado elemento ou composto que não são investigadas nos métodos clássicos começaram a ser avaliadas. Essas propriedades, geralmente associadas a fenômenos como a absorção e a emissão da radiação são os princípios dos métodos instrumentais que são utilizados nas técnicas espectroscópicas, por exemplo, na espectrometria molecular e espectrometria atômica (POOJA *et al.*, 2020; VAZ JR., 2018). Outras propriedades físico-químicas como a corrente elétrica, potencial elétrico, razão massa/carga, resistência elétrica e refração da radiação também impulsionaram o desenvolvimento de uma grande diversidade de instrumentos analíticos (VAZ JR., 2018). Os métodos instrumentais são geralmente mais rápidas do que os métodos clássicos, e são empregadas na determinação de baixas concentrações de analito, no nível de traços ou abaixo dos valores de ng L^{-1}/ ng kg^{-1} (VAZ JR., 2018).

3.2 Métodos Espectrométricos

Os métodos espectrométricos abrangem um conjunto de métodos analíticos baseados na espectroscopia atômica e molecular. De acordo com a região espectral do campo eletromagnético em função do comprimento de onda, temos diferentes interações da radiação incidente (refletida, transmitida ou absorvida) com a matéria e a partir daí diferentes técnicas podem ser desenvolvidas e aplicadas (SKOOG *et al.*, 2014; VAZ JR., 2018).

A espectroscopia desempenha um papel importante na análise e quantificação de diversos poluentes em águas naturais (JIAO, SHANG e SCOTT, 2021; KUMAR *et al.*, 2013; UGBEDE *et al.*, 2020). De um modo geral, apresenta-se como uma ótima técnica para a análise em níveis de traço de muitos elementos da tabela periódica (HARVEY, 2000). A escolha da técnica espectroscópica apropriada e dos sistemas de detecção ampliou os recursos de aplicação dessas técnicas para a análise eficiente e sensível de poluentes, como de pesados metais, pesticidas, herbicidas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

(HPAs) (HUSSAIN e KEÇILI, 2019).

Entre os métodos espectrométricos para a identificação de elementos presentes em amostras aquosas e para a sua determinação de suas concentrações, temos a seguir a espectrometria óptica a qual engloba a técnica de espectrometria absorção molecular no ultravioleta/visível (UV/Vis), absorção atômica e emissão atômica.

3.2.1 Espectrometria de Absorção Molecular UV/Vis

A espectrometria de absorção molecular nas regiões espectrais do ultravioleta e do visível, na região de comprimento de onda entre 180 a 780 nm (SKOOG *et al.*, 2014). Essa técnica é largamente utilizada para a analises qualitativas e quantitativas de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. Dessa forma, sendo amplamente aplicada para a análise de poluentes ambientais tais como pesticidas, herbicidas, corantes, entre outros (GÜRKAN, KIR e ALTUNAY, 2015; LENG *et al.*, 2019; LEPOT *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2011).

A espectroscopia de absorção molecular no UV/Vis é uma das ferramentas mais úteis disponíveis ao químico para análise quantitativa (EWING, 2016). As suas principais características são: I) ampla aplicabilidade – um número enorme de espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas; II) alta sensibilidade – limites típicos estão na faixa de 10^{-4} a 10^{-5} mol L^{-1}, podendo chegar até mesmo a 10^{-7} com certas modificações de procedimento; III) seletividade de moderada a alta – com frequência, pode-se descobrir um comprimento de onda no qual somente o analito absorve; IV) boa exatidão – os erros relativos na concentração observados estão na faixa de 1 a 5%; e V) facilidade e conveniência – as medidas espectrofotométricas são realizadas de forma rápida e fácil com instrumentos modernos, além disso, os métodos podem ser automatizados por si mesmos (SKOOG *et al.*, 2014; SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

3.2.2 Espectrometria Atômica

Na espectroscópica atômica a substância que está sendo analisada é decomposta em átomos (individuais ou íons elementares) por meio de uma chama, um forno ou um plasma (HARRIS, 2011). A determinação da espécie atômica somente é feita em meio gasoso no qual os átomos se encontram muito bem separados uns dos outros (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). A espectrometria atômica é uma ótima técnica para a análise dos níveis de traço de muitos elementos da tabela periódica. De modo geral, os métodos espectroscópicos atômicos são empregados na determinação qualitativa e quantitativa de mais de 70 elementos da tabela periódica (SKOOG *et al.*, 2014). Dentre as técnicas por espectroscopia atômica serão descritas a seguir as que se baseiam nos fenômenos de absorção e na de emissão da radiação eletromagnética.

3.2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês *Atomic Absorption Spectroscopy*) envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária (lâmpada de catodo oco ou lâmpada de descarga sem eletrodos), por átomos gasosos no estado fundamental (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). AAS é uma técnica especifica que pode ser aplicada na determinação quantitativa de metais, semi-metais e alguns não metais em amostras ambientais, biológicas, alimentos, *etc* (SKOOG *et al.*, 2014). Aliado a isso, fornece sensibilidades analíticas no nível de partes por milhão (ppm) até parte por bilhão (ppb) (SKOOG *et al.*, 2014).

A classificação dos métodos espectrométrico de absorção atômica é baseada na forma como a amostra é atomizada. Isto é, a amostra pode ser atomizada pelo método de chama (FAAS – do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) ou pelo método eletrotérmico (EAAS – do inglês *Eletrotherma Atomic Absorption Spectrometry*) (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). No início, a técnica ETAAS empregava apenas fornos de grafite para atomização eletrotérmica que é denominada de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite – GFAAS (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*), o que acabou se confundindo com o nome para a técnica (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). Outra forma de vaporização que pode ser combinada com AAS é a vapor a frio (CVAAS), utilizada quase exclusivamente para a determinação de mercúrio (HARRIS, 2011). A aplicação de cada um desses métodos depende principalmente do analito a ser determinado e do limite de detecção (LD) requerido (VAZ JR., 2018).

A técnica por FAAS apresenta rapidez de análise (apenas alguns segundos), custo relativamente baixo por análise, equipamento de fácil operação e manutenção, maior precisão, e apresenta um LD de aproximadamente entre 0,1 – 1,0 µg/mL, sendo que os valores podem variar de elemento para elemento (SKOOG *et al.*, 2014; SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). Já a atomização eletrotérmica (ETAAS e, especialmente, GFAAS), necessita de pequenas quantidades de amostra (líquidas, sólidas, gases ou suspensões), permite um pré tratamento térmico *in situ* durante o programa de aquecimento, excelente sensibilidade – os limites de detecção são de 10 a 100 vezes menores do que na chama (SKOOG *et al.*, 2014; SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

A técnica por FAAS foi aplicado com sucesso na análise de metais pesados, Ni, Pb, Cu, Cr e Cd, em amostras de águas superficiais de rio (UGBEDE *et al.*, 2020). Enquanto GFAAS também foi utilizado com sucesso na detecção de metais, tais como Ti, Ag, Cu e Al em águas superficiais naturais (SOUSA e TEIXEIRA, 2020).

3.2.2.2 Espectrometria de Emissão Atômica

Devido às limitações na AAS, as técnicas que não exigem lâmpadas dedicadas para

cada um dos elementos foram sendo aprimoradas (SKOOG *et al.*, 2014). Essas técnicas, chamadas espectroscopia óptica de emissão atômica (OES – do inglês *Optical Emission Spectrometry* ou AES – do inglês *Atomic Emission Spectrometry*), baseiam-se na propriedade dos átomos neutros ou íons no estado gasoso de emitirem, quando termicamente ou eletricamente excitados, radiações em comprimentos de ondas característicos nas regiões UV/Vis (SKOOG *et al.*, 2014; VAZ JR., 2018). Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, em forno de grafite, ou, mais recentemente, através de um plasma (mistura gasosa condutora contendo uma concentração significativa de íons e elétrons), entre outros. No entanto, a fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP) é atualmente a fonte mais popular para a espectrometria de emissão (ICP-OES), sendo utilizado para a determinação da maioria dos elementos em inúmeros tipos de amostras (SKOOG *et al.*, 2014).

O ICP também pode ser acoplado a espectrometria de massas (MS - do inglês, *Mass Spectrometry*) que é uma ferramenta quantitativa que pode determinar quase todos os elementos da tabela periódica. No ICP-MS os íons gasosos gerados no plasma indutivo são introduzidos no espectrômetro de massas, os quais são separados em função da razão massa/carga (m/z) através do transporte sob ação de campos elétricos e magnéticos que modificam as suas trajetórias (HARRIS, 2011). No caso do ICP-MS, o espectrômetro de massas atua apenas no estudo das massas atômicas isotópicas de átomos. Contudo, a MS também pode ser utilizado no estudo da massa atômica de moléculas ou fragmentos de moléculas, e neste caso pode estar acoplado como detector, por exemplo, na cromatografia (SKOOG *et al.*, 2014). Os limites de detecção para o ICP-MS (partes por trilhão) são suficientemente baixos para a certificação da pureza de reagentes, vidrarias e a confiabilidade de procedimentos de análise (HARRIS, 2011).

O ICP tem-se tornado a fonte espectroscópica de emissão mais utilizada, principalmente para as amostras ambientais, devido às vantagens como: alta estabilidade, baixo ruído, baixa intensidade de emissão e fundo e imunidade a muitos tipos de interferentes. Outra é a qualidade dos espectros de emissão para a maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação, permitindo a análise simultânea de aproximadamente 70 elementos (HARRIS, 2011; SKOOG *et al.*, 2014).

Todos os metais ou não metais de interesse ambiental, determinados por AAS, podem ser determinados por OES - o último pode favorecer, para alguns elementos, a obtenção de valores mais baixos de limites de detecção e quantificação (VAZ JR., 2018). A técnica por ICP-OES foi aplicada com sucesso para a análise de traços de metais pesados, Cd, Co, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn em amostras águas naturais (WAQAR *et al.*, 2012). Em outro estudo importante utilizando a técnica por ICP-MS, Kumar e colaboradores (2013) analisaram com sucesso os íons U, V, Cu, Cr e Pb em águas naturais.

3.3 Métodos Cromatográficos

A cromatografia é, conceitualmente, um método largamente usado na separação

de componentes químicos de uma amostra de acordo com seu tempo de retenção, para posterior identificação e determinação/quantificação (SKOOG *et al.*, 2014). De modo geral, a cromatografia é um método físico-químico de separação de componentes de uma mistura, realizada através da distribuição desses componentes em duas fases, que estão em contato íntimo (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006). Assim, de acordo com o tempo necessário de cada análise, fase estacionária e móvel adequados, é possível isolar diferentes tipos de solutos.

Os métodos cromatográficos têm um papel crucial na detecção e quantificação de vários tipos de poluentes em águas naturais, tais como, trialometanos e agrotóxicos (CARLOS *et al.*, 2011), estrogênio (LOPES *et al.*, 2010), poluentes emergentes, pesticidas, dentre outros (PORTOLÉS *et al.*, 2011). A escolha de um sistema de detecção adequado e dos tipos de colunas ampliaram as capacidades desta técnica para uma análise sensível de poluentes ambientais (HUSSAIN e KEÇILI, 2019). A melhora do LD nas análises de poluentes ambientais, foram causadas, principalmente, pelo desenvolvimento de sistemas cromatográficos com detectores mais sensíveis, o que levou a detecção das concentrações de µg L^{-1} para ng L^{-1} ou pg L^{-1} (HUSSAIN e KEÇILI, 2019). Existem várias formas de realizar o processo cromatográfico. Entre essas, temos a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alto eficiência (CLAE).

3.3.1 Cromatografia Gasosa

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra de gases ou substâncias volatizáveis (termicamente estáveis) são separados em consequência da distribuição deles entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida mantida em dentro de uma coluna (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006; SKOOG *et al.*, 2014). Contudo, quando a substância de interesse não atende a esses requisitos, há necessidade de derivação, onde as substâncias serão tornadas compatíveis com a técnica de CG (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

Diferentes tipos de detectores podem ser acoplados ao cromatógrafo gasoso, como o de captura de elétrons ou o espectrômetro de massas, entre outros. Dependendo do detector, um LD típico é apresentado, podendo se situar na faixa de 10^{-8} a 10^{-15} g s^{-1} do soluto (SKOOG *et al.*, 2014).

A utilização da cromatografia gasosa, assim como sua importância, pode ser facilmente verificada no cumprimento das análises requeridas na legislação vigente CONAMA 357, Tabela III, classificação águas doces, onde se refere aos parâmetros orgânicos (BRASIL, 2005).

A avaliação da qualidade das águas relativa à presença de poluentes orgânicos empregando técnicas cromatográficas, especialmente a CG, já foi avaliada em diversos trabalhos científicos (CARLOS *et al.*, 2011; PORTOLÉS *et al.*, 2011; VERA *et al.*, 2018).

3.3.2 *Cromatografia Líquida de Alta Eficiência*

A cromatografia líquida de alta eficiência é o tipo mais versátil e amplamente empregado de cromatografia por eluição. Essa técnica pode ser utilizada para separar e determinar espécies em uma variedade de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Na CLAE, a fase móvel é um solvente líquido, o qual contém a amostra na forma de uma mistura de solutos (SKOOG *et al.*, 2014).

A técnica por CLAE pode ser aplicável para separação e análise de misturas cujos constituintes sejam solúveis na fase móvel. Não há limitações de volatilidade ou de estabilidade térmica, como acontece na CG (HARRIS, 2011). Os detectores mais amplamente empregados em CLAE são baseados na absorção da radiação UV/Vis (SKOOG *et al.*, 2014). No entanto, a combinação da cromatografia líquida (CL) com um detector MS produz uma ferramenta muito poderosa, com alta seletividade, denominada CL-MS. Para se obter ainda uma melhor resolução, é possível encontrar equipamentos com o acoplamento de dois (CL-MS/MS) ou mais analisadores de massas em conjunto, em uma técnica conhecida como espectrometria de massas tandem (SKOOG *et al.*, 2014). Geralmente, os espectrômetros de massas também são sistemas do tipo quadrupolo ou espectrômetros de armadilha de íons, que podem ser acoplados a outras técnicas, como CG e ICP.

A aplicação da cromatografia líquida para análise de águas é utilizada em alguns dos compostos que fazem parte dos parâmetros orgânicos apresentados no CONAMA 357, como por exemplo, o agrotóxico glifosato, mas aplica-se, principalmente, na determinação de parâmetros inorgânicos da referida legislação (BRASIL, 2005). Entre as análises mais comuns realizadas pela cromatografia líquida, em específico pela cromatografia iônica, estão: análise de nitrito e nitrato, cloreto, fosfato, flúor e sulfato e também alguns cátions como íon amônio para análise de amônia. Uma das vantagens do uso da CLAE é que normalmente as amostras em meio aquoso não precisam passar por uma etapa prévia de extração ou concentração, como acontece na técnica por CG (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006).

A técnica por CLAE foi aplicada com sucesso para a análise de poluentes em amostras aquosas. Por exemplo, Tolosana-Moranchel e colaboradores (2020) analisaram com sucesso poluentes fenólicos em amostra de águas naturais.

3.4 Métodos Eletroquímicos

A eletroquímica ou química eletroanalítica compreende um grupo de métodos analíticos qualitativos e quantitativos baseados nas propriedades elétricas de um analito em solução quando este faz parte de uma célula eletroquímica (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009).

Os métodos eletroquímicos oferecem certas vantagens sobre outros tipos de

métodos relatados anteriormente: I) as medidas são com frequência especificas para um estado particular de oxidação de um elemento; II) oferecem informações sobre a atividade de uma espécie química em vez de sua concentração; III) portabilidade - capazes de realizar estudos *in situ* e em tempo real e IV) rotas eficazes e custo relativamente baixo de sua instrumentação para lidar com poluentes ambientais comuns, como metais pesados, compostos de corantes têxteis, pesticidas, entre outros.(SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009; VAZ JR., 2018).

As técnicas eletroquímicas encontraram aplicações em várias áreas, inclusive na detecção de poluentes ambientais, tais como os metais pesados como Cu, As, Pb, entre outros, em águas naturais (CHOW *et al.*, 1996; SANTOS *et al.*, 2017; WARDAK; 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

A seguir, será apresentado uma visão geral de duas das técnicas eletroquímicas, potenciometria e voltametria, que podem ser utilizadas em análise de poluentes em águas superficiais.

3.4.1 Potenciometria

O uso de eletrodos para medir potenciais elétricos que fornecem informações químicas é chamado potenciometria (HARRIS, 2011). Existem eletrodos que respondem seletivamente a analitos específicos presentes em solução ou em fase gasosa. De modo geral, os métodos potenciométricos de análise baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, sem o consumo apreciável de corrente (SKOOG *et al.*, 2014).

O equipamento empregado para as análises potenciométricas são simples e de baixo custo, e inclui um eletrodo de referência (meia-célula, que produz um potencial de referência constante), um eletrodo indicador (responde às variações na atividade do analito) e um dispositivo de medida de potencial (HARRIS, 2011; SKOOG *et al.*, 2014). Eletrodos de referência mais comum são os de calomelano e prata-cloreto de prata, enquanto que os eletros indicadores mais usados incluem o eletrodo inerte de platina, e o eletrodos íons-seletivos (HARRIS, 2011).

O método potenciométrico de medida do potencial hidrogeniônico (pH) é possivelmente o método analítico mais comum já criado, o qual utiliza um eletrodo de íons-seletivo (VAZ JR., 2018). Diversos tipos de medidas potenciométricas já foram aplicadas com sucesso na análise de poluentes em amostras de águas naturais (CHOW *et al.*, 1996; CLEVEN e FOKKERT, 1994; WARDAK e GRABARCZYK, 2016)

3.4.2 Voltametria

A voltametria compreende um conjunto de técnicas onde as informações a respeito do analito são obtidas através da medida da corrente em função do potencial aplicado durante um processo eletroquímico (HARRIS, 2011; SKOOG *et al.*, 2014). Já a polarografia

é um conjunto de técnicas de voltametria que utilizam o eletrodo gotejante de mercúrio (HARRIS, 2011).

A voltametria é usada na determinação quantitativa de uma ampla variedade de espécies orgânicas e inorgânicas, incluindo moléculas de interesse biológico (SKOOG *et al.*, 2014). O procedimento voltamétrico envolve o uso de uma célula com três eletrodos: I) um eletrodo de trabalho, no qual ocorre a eletrólise que se está investigando; II) um eletrodo de referência e III) um eletrodo auxiliar (SKOOG *et al.*, 2014).

Na polarografia, os LD alcançam aproximadamente 10^{-5} mol L^{-1}, superando em muitos casos a absorção atômica, com as vantagens adicionais de permitir a especiação de elementos e quantificar múltiplos elementos em um único experimento (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2009). Dependendo do tipo de voltametria utilizada, por exemplo, na voltametria de pulso diferencial, geralmente são duas a três ordens de grandeza menor o LD do que na voltametria clássica, localizando-se assim na faixa entre 10^{-7} a 10^{-8} mol $L^{-}1$ (SKOOG, 2014).

Os processos analíticos de pré-concentração têm sido usados para análise de traços a fim de aumentar a corrente faradaica. Uma das técnicas utilizadas é a voltametria de redissolução anódicas ou catódica, que pode ser utilizada na determinação de metais tóxicos em solo e na água (VAZ JR., 2018). A análise de soluções na faixa de 10^{-6} a 10^{-9} mol L^{-1} torna-se factível pelos métodos de redissolução que são simples e rápidos (SKOOG *et al.*, 2014). É possível verificar o uso das técnicas voltamétricas para a análise de poluentes em águas naturais em diversos trabalhos (FEENEY e KOUNAVES, 2002; MIRANDA *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2017)

4 I CONCLUSÕES

Este capítulo fornece uma descrição básica de alguns métodos analíticos, sendo elas gravimetria, volumetria, espectrometria de absorção molecular UV/Vis, espectrometria de absorção e emissão atômica, cromatografia gasosa, cromatografia líquida de alta eficiência, potenciometria e voltametria, que podem ser aplicados a diversos tipos de poluentes em águas naturais.

A escolha do método a ser utilizado vai depender de diversos fatores relacionados ao poluente a ser analisado, sendo eles: o tipo, a fonte, o estado físico, *etc*. Além dos fatores relacionados ao elemento, deve-se levar em consideração: o recurso disponível a ser aplicado (custo), o método indicado pelas instruções normativas, a disponibilidade de insumos para a aplicação do método, a capacitação/habilitação do profissional que está fazendo a análise.

Como pôde-se perceber através deste capítulo, a utilização de métodos químicos para a análise de poluentes em águas naturais é algo complexo que necessita de, além de capacidade do profissional da análise, vasta pesquisa bibliográfica e legislativa referente ao poluente que vai ser quantificado.

REFERÊNCIAS

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente; Resolução Nº 357, 18 de março de 2005. 2005. .

CARLOS, ELENICE A.; NEVES, ANTÔNIO A.; REIS, CÉSAR; DE QUEIROZ, MARIA ELIANA L.R. Determinação simultânea de trialometanos e agrotóxicos em água por cromatografia gasosa. **Quimica Nova**, vol. 34, no. 2, p. 272–278, 2011.

CHOW, CHRISTOPHER W.K.; KOLEV, SPAS D.; DAVEY, DAVID E.; MULCAHY, DENNIS E. Determination of copper in natural waters by batch and oscillating flow injection stripping potentiometry. **Analytica Chimica Acta**, vol. 330, no. 1,

CLEVEN, ROB; FOKKERT, LUUK. Potentiometric stripping analysis of thallium in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, vol. 289, no. 2, p. 215–221, 1994.

COLLINS, CAROL H.; BRAGA, GILBERTO L.; BONATO, PIERINA S. **Fundamentos de cromatografia**. 4th ed. Campinas: Unicamp, 2006.

EWING, GALEN W. **Métodos instrumentais de análise química**. 15th ed. São Paulo: Blucher, 2016.

FALCÃO, JAKELINY COSTA. **Avaliação da autodepuração do Rio Tambay na cidade de Bayeux - Paraíba/Brasil**. 2011. 101 f. Universidade Federal da Paraíba, 2011.

FEENEY, ROSEMARY; KOUNAVES, SAMUEL P. Voltammetric measurement of arsenic in natural waters. **Talanta**, vol. 58, no. 1, p. 23–31, 2002.

GAVRILESCU, MARIA; DEMNEROVÁ, KATEŘINA; AAMAND, JENS; AGATHOS, SPIROS; FAVA, FABIO. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New Biotechnology**, vol. 32, no. 1, p. 147–156, 2015.

GÜRKAN, RAMAZAN; KIR, UFUK; ALTUNAY, NAIL. Development of a simple, sensitive and inexpensive ion-pairing cloud point extraction approach for the determination of trace inorganic arsenic species in spring water, beverage and rice samples by UV-Vis spectrophotometry. **Food Chemistry**, vol. 180, p. 32–41, 2015.

HARRIS, DANIEL C. **Explorando a Química Analítica**. 4th ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2011.

HARVEY, DAVID. **Modern analytical chemistry**. 1st ed. New York: McGraw-Hill, 2000.

HUSSAIN, CHAUDHERY MUSTANSAR; KEÇILI, RÜSTEM. **Modern environmental analysis techniques for pollutants**. 1st ed. [*S. l.*]: Elsevier Inc., 2019.

JIAO, YONGMEI; SHANG, HELEN; SCOTT, JOHN A. A UVC based advanced photooxidation reactor design for remote households and communities not connected to a municipal drinking water system. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2021. Available at: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136342.

KUMAR, SANJUKTA A.; PANDEY, SHAILAJA P.; THAKUR, NEHA; PARAB, HARSHALA; SHINDE, RAKESH N.; PANDEY, ASHOK K.; WAGH, DILIP N.; KUMAR, SANGITA D.; REDDY, A. V.R. Synthesis and application of a unified sorbent for simultaneous preconcentration and determination of trace metal pollutants in natural waters. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 262, p. 265–273, 2013.

LENG, GENG; HU, QIONG; HE, WEN FENG; LIU, ZHE; CHEN, WEN JIN; XU, WEN BO; YANG, QIU HONG; SUN, JING. A simple field method for the determination of sulfite in natural waters: Based on automated dispersive liquid-liquid microextraction coupled with ultraviolet-visible spectrophotometry. **Journal of Chromatography A**, vol. 1584, p. 72–79, 2019.

LEPOT, MATHIEU; AUBIN, JEAN BAPTISTE; CLEMENS, FRANÇOIS H.L.R.; MAŠIĆ, ALMA. Outlier detection in UV/Vis spectrophotometric data. **Urban Water Journal**, vol. 14, no. 9, p. 908–921, 2017.

LI, JUAN; WANG, HOU; YUAN, XINGZHONG; ZHANG, JINGJING; CHEW, JIA WEI. Metal-organic framework membranes for wastewater treatment and water regeneration. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 404, p. 213116, 2020.

LOPES, LAUDICÉIA G; MARCHI, MARY R. R.; SOUZA, JOÃO B. G.; MOURA, JOSÉ A.; LORENZON, CINTIA S.; CRUZ, CLAUDINEI; AMARAL, LUIZ A. Estrogênio em águas naturais e tratadas da regiao de Jaboticabal - São Paulo. **Quimica Nova**, vol. 33, no. 3, p. 639–643, 2010.

MIRANDA, LUCIANE; FELSNER, MARIA L.; TORRES, YOHANDRA R.; HOSS, IVONETE; GALLI, ANDRESSA; QUINÁIA, SUELI P. Validação interalaboratorial da determinação de metiltestosterona em águas naturais por voltametria usando eletrodo de gota pendente de mercúrio. **Quimica Nova**, vol. 38, no. 3, p. 419–426, 2015.

PIERZYNSKI, GARY M.; J. THOMAS SIMS; VANCE, GEORGE F. **Soil and environmental quality**. 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.

POOJA, D.; SINGH, PARDEEP; KUMAR, PRAVEEN; PATIL. **Sensor in water pollutants monitoring: role of material**. 1st ed. Singapore: Springer Nature Singapore, 2020.

PORTOLÉS, TANIA; PITARCH, ELENA; LÓPEZ, FRANCISCO J.; HERNÁNDEZ, FÉLIX. Development and validation of a rapid and wide-scope qualitative screening method for detection and identification of organic pollutants in natural water and wastewater by gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, vol. 1218, no. 2, p. 303–315, 2011.

ROUESSAC, FRANCIS; ROUESSAC, ANNICK. **Chemical analysis: modern instrumentation methods and technique**. 2nd ed. Chichester: Wiley, 2007.

SANTOS, JORGE LUÍS O.; LEITE, OLDAIR D.; JANONI, CLAYTON RICARDO; JESUS, DJANE S. DE; SANTOS, ANA MARIA P. DOS. Desempenho do eletrodo de filme de paládio na determinação de tálio e chumbo em amostras de águas naturais por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. **Quimica Nova**, vol. 40, no. 9, p. 989–997, 2017.

SKOOG, DOUGLAS A.; HOLLER, F. JAMES; CROUCH, STANLEY R. **Princípios de análise instrumental**. 6th ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SKOOG, DOUGLAS A.; WEST, DONALD M.; HOLLER, F. JAMES; CROUCH, STANLEY R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9th ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SOUSA, VÂNIA SERRÃO; RIBAU TEIXEIRA, MARGARIDA. Removal of a mixture of metal nanoparticles from natural surface waters using traditional coagulation process. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 36, no. April, p. 101285, 2020.

SPERLING, MARCOS VON. **Introducao à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

TOLOSANA-MORANCHEL, A.; CANLE, M.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Photo-mechanism of phenolic pollutants in natural water: effect of salts. **Separation and Purification Technology**, 2020. Available at: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116868.

UGBEDE, FREDRICK OGHENEBRORIE; ADUO, BRUNO CHUDY; OGBONNA, ONYINYECHI NNENNA; EKOH, OGECHI CHINELO. Natural radionuclides, heavy metals and health risk assessment in surface water of Nkalagu river dam with statistical analysis. **Scientific African**, vol. 8, p. e00439, 2020.

UNESCO - UNITED NATIONS EDUCATIONAL, Scientific and Cultural Organization. Emerging pollutants in water and wastewater. 2020. Available at: https://en.unesco.org/emergingpollutants. Accessed on: 5 Jan. 2020.

VAZ JR., Silvio. **Analytical chemistry applied to emerging pollutants**. Switzerland: Springer International Publishing, 2018.

VERA, RUBEN; INSA, SARA; FONTÀS, CLÀUDIA; ANTICÓ, ENRIQUETA. A new extraction phase based on a polymer inclusion membrane for the detection of chlorpyrifos, diazinon and cyprodinil in natural water samples. **Talanta**, vol. 185, no. March, p. 291–298, 2018.

WAQAR, FARHAT; JAN, SAIDA; HAKIM, MUHAMMAD; MOHAMMAD, BASHIR; GHAFFAR, ABDUL; YAWAR, WASIM. Solid-phase extraction and pre-concentration of trace metals in natural waters using indigenously synthesized chelating resin and their subsequent determination by ICP-OES. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, vol. 7, p. 389–395, 2012.

WARDAK, CECYLIA; GRABARCZYK, MALGORZATA. Analytical application of solid contact ion-selective electrodes for determination of copper and nitrate in various food products and drinking water. **Journal of Environmental Science and Health - Part B**, vol. 51, no. 8, p. 519–524, 2016.

WEN, XIAODONG; DENG, QINGWEN; GUO, JIE; YANG, SHENGCHUN. Ultra-sensitive determination of cadmium in rice and water by UV-vis spectrophotometry after single drop microextraction. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 79, no. 3, p. 508–512, 2011.

ZHANG, WEN; XU, YIWEI; ZOU, XIAOBO; TAHIR, HAROON E. Hybrid-power wireless electrochemical platform coupled to screen-printed electrode module for natural water monitoring. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 242, p. 63–70, 2017.

CAPÍTULO 16

ELECTROANALYTICAL DETECTION OF CU^{2+}, FE^{2+} AND ZN^{2+} BY BORON DOPED DIAMOND ELECTRODE IN AMAZON BASIN

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 09/02/2021

Neila de Almeida Braga
Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Química
Manaus
Orcid: 0000-0002-3935-4936

Lidiane Martins Moura Ferreira
Universidade Federal Rural do Semi-árido, Centro de Ciências Agrárias
Mossoró
http://lattes.cnpq.br/0074391587319803

Maurício Ribeiro Baldan
Instituto de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Materiais e Sensores
São José dos Campos
http://lattes.cnpq.br/7595333636841849

Neidenêi Gomes Ferreira
Instituto de Pesquisas Espaciais, Laboratório Associado de Materiais e Sensores
http://lattes.cnpq.br/3273084621532688

ABSTRACT: This work describes methodologies for detection of metals Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} that went electroanalytical measured by using anodic stripping voltammetric technique coupled with square wave voltammetry (ASV/SWV). Having been boron doped diamond (BDD) as the working electrode. The methodology developed for the detection of the metals has been produced through a voltammetric study parameters which were optimized to obtain low values for the Limits of Detection (LD). With this purpose the main parameters found were: potential deposition (E_{dp}): -0.2 V for Cu^{2+}, -1.8 V for Zn^{2+} and 0.2 V for Fe^{2+}. These potentials were scheduled for a deposition time of 180 s. Frequency values were: 60 Hz; 70 Hz and 70Hz for Cu^{2+}, Zn^{2+} and Fe^{2+}, respectively. After parameters optimization, calibration curves were constructed for each metal and LD was calculated which resulted in 0.005; 0.16 and 0.12 ppm for Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+}, respectively. The methodology was applied in water samples taken from three different points of the Amazon Basin called "Igarapé do Quarenta" located in the industrial district of Manaus-AM. The analysis showed good repeatability and low error when validated from the results obtained by atomic absorption spectroscopy (AAS).

KEYWORDS: BDD, Electroanalitycal, Metals Detection, Water Treatment, Amazon Basin.

DETECÇÃO ELETROANALÍTICA DE CU^{2+}, FE^{2+} E ZN^{2+} COM ELETRODO DE DIAMANTE DOPADO COM BORO NA BACIA AMAZÔNICA

RESUMO: Este trabalho descreve metodologias eletroanalíticas para a detecção de metais Cu^2+, Fe^2+ e Zn^2+ utilizando a técnica da voltametria de redissolução anódica acoplada com voltametria de onda quadrada (VRA/VOQ). Tendo o diamante dopado com boro (DDB) como o eletrodo de trabalho. A metodologia desenvolvida para a detecção dos metais foi desenvolvida por meio do estudo dos parâmetros das técnicas voltamétricas, os quais foram otimizados para obtenção de baixos valores para os Limites de

Detecção (LD). Com este fim, os principais parâmetros encontrados foram: Potencial de deposição (Edp): -0,2 V para Cu^{2}+, -1,8 V para Zn^{2}+ e 0,2 V para Fe^{2}+. Esses potenciais foram utilizados com um tempo de depoimento de 180 s. Os valores de frequência foram: 60 Hz; 70 Hz e 70Hz para Cu^{2}+, Zn^{2}+ e Fe^{2}+, respectivamente. Após a otimização dos parâmetros, foram construídas curvas de calibração para cada metal e calculado o LD que resultou em 0,005; 0,16 e 0,12 ppm para Cu^{2}+, Zn^{2}+ e Fe^{2}+, respectivamente. A metodologia foi aplicada em amostras de água colhidas de três pontos diferentes do Igarapé do Quarenta localizado na Bacia Amazônica, no distrito industrial de Manaus-AM. A análise mostrou boa repetibilidade e baixo erro quando validada a partir dos resultados obtidos pela espectroscopia de absorção atômica (EAA).
PALAVRAS-CHAVE: DDB, Eletroanalítica, Detecção de Metais, Tratamento de Águas, Bacia Amazônica.

1 I INTRODUCTION

Electroanalytical Techniques has been widely used in many knowledge areas as biological (PUNDIR & ZHANG, 2016; THAPLIYAL, et al., 2015; LU, et al., 2018), environmental (CAROLIN, et al., 2017; LE, BECHELANY & CRETIN, 2017), food (MALEKZAD, et al., 2017; ISAAC, et al., 2006), and inorganics (KEMPAHANUMAKKAGARI, et al., 2017; BERCHMANS, et al., 2012). The interest in electroanalysis arises by the fact such a technique provides exceptionally low detection limits. A significant feature is related to the fact of electroanalytical techniques establish direct relationships between the concentration of the analyte and any electrical property as: current, potential, conductivity, resistance, or charge.

For detecting metals, the Anodic Stripping Voltammetry (ASV) has stood out among the other voltammetric techniques because it includes a preconcentration step consisting of the deposition of the analyte on the surface of the electrode when subjected to a specific deposition potential. After the deposition, the electrochemical system is placed at rest and then the analyte is quantified through the obtained current in the metal stripping for the solution.

Some researchers have already performed works using the ASV. (ARMSTRONG, et al., 2010) conducted individual and simultaneous determination of lead, cadmium and zinc using the ASV. The limits of detection were 93, 54 and 396 $ng.L^{-1}$ for Pb^{2+}, Cd^{2+} and Zn^{2+} respectively.

Copper analyses were performed by (NDLOV et al., 2012). The analysis involved a -500 mV deposition step under agitation followed by ASV coupled with Square Wave Voltammetry (ASV/SWV). After the optimization of electrochemical parameters the obtained detection limit was 94 $\mu g.L^{-1}$.

(TRINDADE, et. al., 2012) employed ASV to determine simultaneously Zn^{2+}, Pb^{2+} e Cd^{2+} on gasoline. The limits of detection were 0.24 $\mu g.L^{-1}$ for zinc, 8.58 $\mu g.L^{-1}$ for cadmium

and 0.13 μg.L^{-1} for lead. A voltammetric study with ASV/SWV for detection of zinc was carried out by (LANGELOTH, et.al, 2010) where they obtained 5 ppb detection limits (LD).

(ASHRAFI & VYTRAS, 2012) have developed two new procedures to determine Cu^{2+} using ASV. In the first procedure was used a -1.2 V potential deposition during 120 s with 25 Hz frequency. It was obtained for this a method a detection limit of 1.45 ppb. In the second procedure, pyrocatechol was used as a chelating agent, being the same previous parameters used for ASV. The LD was 1.10 ppb. Both processes were verified in river water sample and gave comparable results to the Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS).

It is notorious the relevance and effectiveness of the ASV for quantification of multiple analytes in different ways, however, consider only such factors, it is not enough to perform this procedure, you must take into consideration the used working electrode.

Boron doped diamond (BDD) electrodes has been featured in several research (VASCONCELOS, et al., 2016; GARCÍA-MONTOYA, et al. 2015; CHATTERJEE, et al. 2014; ZANIN, et al., 2014; ANDRADE, et al. 2014; Hopper, at al., 2014) due to advantages such as high corrosion resistance, wide working potential window, high chemical inertness, low dissolved oxygen sensitivity, residual current small and stable, reproducible electrochemical activity, and high electrical conductivity (YU, et. al, 2013). Among the existing working electrodes, the BDD is the less used for metal detecting with ASV technique what will be the subject of study in this paper.

2 I EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 BDD Electrode

The working electrode used in this work was formed by a microcrystalline BDD film growth on a plate-shaped titanium (Ti) substrate by Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD) technique. The experimental conditions used for the BDD film deposition on such substrate were: substrate temperature (measured by a thermocouple inside the substrate) was 650 °C, total pressure inside the reactor chamber of the 40 Torr and deposition time of 10 h. BDD films were obtained from a 1.0 vol. % H_2/CH_4 mixture and boron was added from an additional H_2 source forced to pass through a bubbler containing B_2O_3 (30000 ppm) dissolved in CH_3OH. For all experiments H_2 and $B_2O_3/CH_3OH/H_2$ flows were controlled to obtain the desired B/C ratio in CH_3OH.

2.2 Electrochemical Measurements

The electrochemical measurements were carried out using a three-electrode electrochemical cell being the Ag/AgCl (3.0 mol.L^{-1} KCl solutions) the reference electrode, a network of Platinum semi-circular was used as counter electrode and BDD as the working electrode. Before each measurement, the solutions were previously deoxygenated

with gaseous N_2 for at least 180 s. The experiment was carried at room temperature. All measurements were performed in an AUTOLAB model PGSTAT 302N controlled by the NOVA software.

To find the better electroanalytical methodology for Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} metal detection on BDD surface, the experimental parameters of the ASV/SWV technique were studied. It is understood as ASV/SWV parameters variables (deposition potential, frequency, amplitude among others) that possibly will influence the current signal obtained during such tests. With this purpose each ASV/SWV parameter was varied taking as selection criterion of results the voltammetric profiles and current intensities of the peaks.

This study was performed using 1 mol.L^{-1} KCl solution as supporting electrolyte. This supporting electrolyte was chosen since it performed the more intensity current against 1 mol.L^{-1} CH_3COOH; H_2SO_4 and H_3PO_4 solutions (result not shown) for the detection of the metals studied in this work. All solutions used were prepared with analytical grade reagents. Before each experiment the BDD electrode was electrochemically cleaned in 0.5 mol.L^{-1} H_2SO_4 solution by Cyclic Voltammetry (CV). The CV scanning potentials were scanned from -2 V up to 2 V for 30 minutes in a scan rate of 100 mV.s^{-1}.

After this study, the better ASV/SWV parameters were used to produce analytical curves (by the standard addition method) of Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} metal ions to apply the electroanalytical methodology for detection of these metal ions in real samples.

2.3 Water Sampling and Analysis

Fresh water samples were collected at three different points of the “Igarapé do Quarenta”, at the Amazon Basin, with the following Cartesian Coordinates: Point 1: 3°06’58.92’’S and 59°58’29.91’’O; Point 2: 3°07’09.23’’S and 59°58’43.18’’O; Point 3: 3°07’00.58’’S and 59°58’27.87’’O. Such samples were collected in previously clean, sterile plastic bottles with 10% HNO_3 solution and stored in the refrigerator for a maximum of seven days.

After sampling the Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} metal ions concentrations were electrochemically determined by the optimized electroanalytical methodology. The results obtained for the real samples with the ASV/SWV method, have been validated by Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) in a Perkin Elmer equipment model SIMAA 6000. Before the AAS analyse the samples were treated by acid digestion process. For such procedure, 5 mL of concentrated and distilled HNO_3 were inserted into 45 mL of water samples individually. Subsequently the samples were placed in the microwave oven MARS model SW846-3015 for 1 h.

The results obtained for metals ions concentrations by AAS and ASV/SWV methodologies were compared and analysed statistically from the respective means and standard deviations.

3 I RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Study of the Electroanalytical Parameters of the ASV/SWV

The effect of deposition potential applied during ASV/SWV analysis for Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} metal ions was studied. For each metal ion the appropriated range of deposition potential were analysed. All measurements were carried out in standard 1 mmol.L^{-1} metal solution in 1 mol.L^{-1} KCl as the supporting electrolyte. The deposition time used was 180 s. Results are presented in Fig. 1.

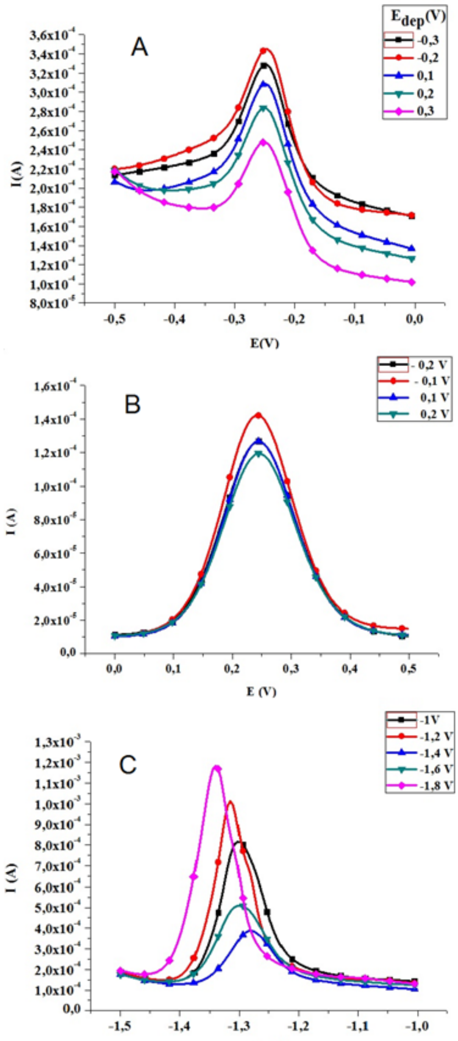


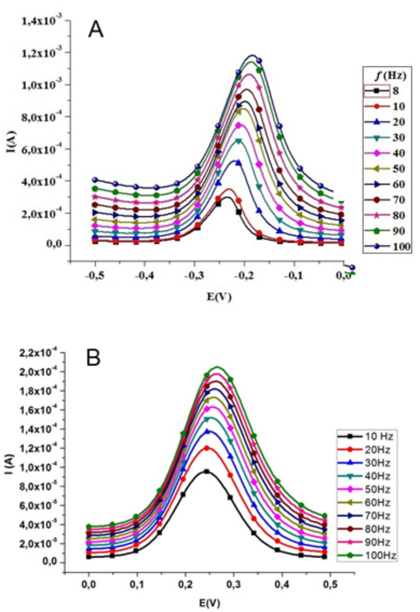
Figure 1: Relationship between deposition potential and peak current obtained in standard 1 mmol.L^{-1} metals ions solution in KCl 1 mol.L^{-1} for Cu^{2+} (A), Fe^{2+} (B) and Zn^{2+} (C).

From the analysis of the voltammograms in Fig. 1A, the best voltammetric profile and current signal for Cu^{2+} was obtained with deposition potential of -0.2 V, which shows that the analyte reduces to a greater extent in this potential. (ASHRAFI & VYTRAS, 2012) has developed a new procedure for the determination of copper in water by ASV/SWV using carbon paste electrode coated with an antimony film. In that work they found deposition potential of -0.5 V, which is close from the values found in our work.

Figure 1B shows the study of deposition potential for Fe^{2+} that was carried out by varying this potential in the range of -0.2 up to 0.2 V in 1 mmol.L^{-1} Fe^{2+} solution in 1 mol.L^{-1} KCl. The better voltammetric profile was observed in -0.1 V, where it was registered the highest intensity of current.

The study of the deposition potential for Zn^{2+} was conducted varying the deposition potential in the range of -1.8 up to -1.0 V in 1 mmol.L^{-1} Zn^{2+} standard solution in 1 mol.L^{-1} KCl. The analysis in Fig. 1C allows inferring that the potential of deposition -1.8 V has the best current and best voltammetric profile. (LANGELOTH, et.al, 2010) used BDD to determine zinc by ASV/SWV in ammonia buffer solution. The authors used E_{dep} = -1.4 V. Therefore, to the same analyte deposition potential can vary according to the used electrode or array, however, these values are approximate. It is clear at this point the electrode material influence on the electroanalytical parameters. This justifies the study on BDD electrode parameters.

The effect of the frequency was studied for each metal, in the range of 8 up to 100 Hz. The deposition potential used were: E_{dep} (Cu) = -0.2 V, E_{dep} (Zn) = -1.8 V and E_{dep} (Fe) = -0.1 V. The results obtained are shown in Fig. 2.



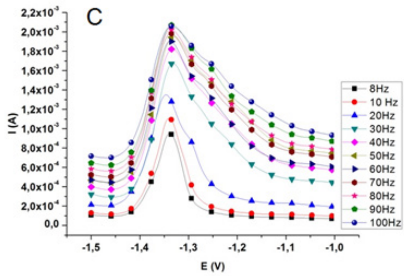


Figure 2: Relationship between frequency and the peak current obtained in standard 1 mmol.L^{-1} metals ions solution in in KCl 1 mol.L^{-1} for Cu^{2+} (A), Fe^{2+} (B) and Zn^{2+} (C).

As can be seen in Figure 2A, the voltammograms obtained by ASV/SWV for Cu^{2+} as a function of frequency variation demonstrate that with the increase in the value of the frequency, there is a proportional increase in peak current and the potential displacement to less negative peak. However, frequencies above 90 Hz did not significantly influence the signal strength.

The increased frequency is associated with potential sweeps occurring at higher speeds, this fact can be harmful for analysis, because the peak displacement can undermine the selectivity of the method. Similar fact was noted by (YAMADA, et al., 2008) during a voltammetric study of inorganic species of As^{3+} and As^{5+} where scan speeds affected the species stripping. The author noted that the arsenic deposited on the electrode surface was not completely oxidized causing distortion in the form of peak current.

From the aforementioned considerations 60 Hz it was chosen as working frequency for analysis of Cu^{2+} ions as frequencies above this value provides the offset of the current peaks to less negative potentials. The same considerations were considering choosing the ideal frequencies for Fe^{2+} and Zn^{2+} metal ions (Fig. 2B and 2C, respectively) detection. The ideal frequency 70 Hz was found for both metal ions. Values above this have not shown significant power increases.

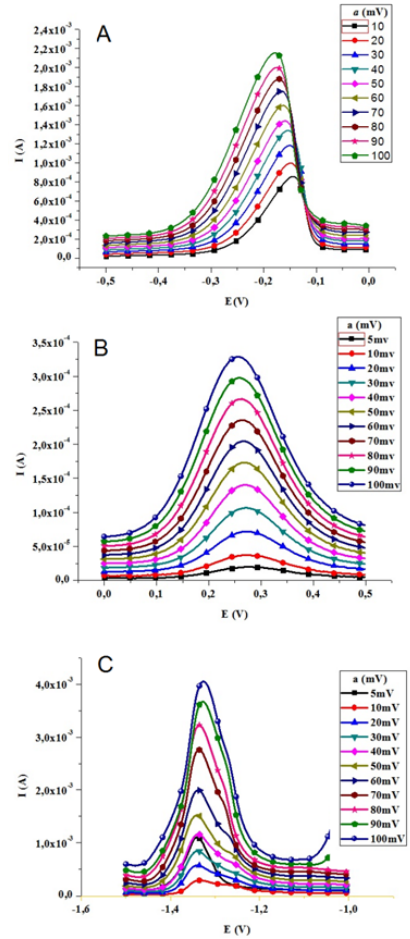


Figure 3: Dependence of the peak current with the amplitude for Cu^{2+} (A), Fe^{2+} (B) and Zn^{2+} (C) 1 mmol.L^{-1} in KCl 1 mol.L^{-1} solutions.

The last parameter to be optimized has been the amplitude, which was varied in the range of 10 up to 100 mV. The potential of deposition used were: E_{dep} (Cu^{2+}) = -0.2 V, E_{dep} (Fe^{2+}) = -0.1 V and E_{dep} (Zn^{2+}) = -1.8 V. The time of deposition was 180s, t_{eq} = 60 s, f (Cu^{2+}) = 60 Hz and f (Fe^{2+} and Zn^{2+}) = 70 Hz.

In Figure 3 is shown the square wave voltammograms of 1 mmol.L^{-1} solutions of Cu^{2+} (Fig. 3A), Fe^{2+} (Fig. 3B) and Zn^{2+} (Fig. 3C), respectively for different values of amplitude. It is observed that amplitude increase provides the linear increase in peak current. It was selected to use 70, 80 and 90 mV for (Cu^{2+}), (Fe^{2+}) and (Zn^{2+}) respectively in the subsequent experiments.

The set of the best parameters resulted in electroanalysis methodology used for the construction of analytical curves as well as the detection of metals (Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+}) in

real samples. Table 1 summarizes the voltammetric parameters used in the methodology developed.

Electroanalytical Parameters	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}
Deposition Potential (E_{dep}) (V)	-0.2	0.2	-1.8
Deposition Time (t_{dep}) (s)	180	180	180
Equilibrium Time (t_{eq}) (s)	60	60	60
Frequency (*f*) (Hz)	60	70	70
Amplitude (*a*) (mV)	70	90	80

Table 1: parameters of the ASV/SWV used for detection of Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} ions in the water samples of the "Igarapé do Quarenta" of the Amazon Basin.

3.2 Analytical curves and detections of Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} in real samples by AAS and ASV/SWV

After collection, samples of water were subjected to analysis of Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} by AAS with graphite furnace. Previously, the samples underwent acid digestion and filtration process. The results obtained by AAS are given in Table 2.

Sample	$[Cu^{2+}]$ (ppm)	$[Fe^{2+}]$ (ppm)	$[Zn^{2+}]$ (ppm)
Point 1	4.75 ± 0.15	1.16± 0.01	0.78 ± 0.02
Point 2	4.77 ± 0.02	0.62 ± 0.01	0.71 ± 0.01
Point 3	3.13 ± 0.02	1.62 ± 0.02	0.74 ± 0.01

Table 2: Results of analysis of samples of water from the "Igarapé do Quarenta" by Atomic Absorption Spectroscopy.

After the obtainment of the best electroanalytical parameters, analytical curves of each metal (Figure 4 insets) were built, by the method of standard addition by adding aliquots of 100 μL of the solution of metal 1 mmol.L^{-1} in 50 mL of 1 mol.L^{-1} KCl solution. Figure 4 inserts (A: for Cu^{2+}, B: for Fe^{2+} and C: for Zn^{2+}) shows that the peak current has increased proportionately with the increase in concentrations of each metal. By these analytic curves and considering the equations (1) and (2), the limits of detection (LD) and quantification (LQ) were calculated.

LD = 3Sb/B (1) **LQ = 10Sb/B (2)**

The LD and LQ values obtained for Cu^{2+} in the concentration range studied were 0.005 ppm and 0.017 ppm respectively. (ASHRAFI & VYTRAS, 2012) obtained a limit of

detection for Cu^{2+} of 0.001 ppm also using ASV/SWV but used a carbon paste electrode coated with film of antimony. (NDLOV et al., 2012) performed copper analysis by ASV/SWV and found detection limit 0.094 ppm using exfoliated graphite electrode modified with cobalt oxide. There is no works in the literature on the detection of Cu^{2+} in water using DDB by ASV/SWV. The Brazilian National Council of the Environment (CONAMA) states that the limit of acceptable Cu^{2+} in drinking water is 0.009 ppm.

Lines for the analytical curves of Fe^{2+} and Zn^{2+} are shown in Figures 4 B and 4C inserts, respectively. The LD and LQ found for Fe^{2+} were 0.16 ppm and 0.53 ppm, respectively and for Zn^{2+} 0.12 ppm and 0.4 ppm respectively. CONAMA's requirement establishes the threshold for these metal ions of 0.3 ppm for Fe^{2+} and 0.18 ppm for Zn^{2+} in water. Therefore, the LD and LQ in the methodology developed covers satisfactorily the requirements of CONAMA.

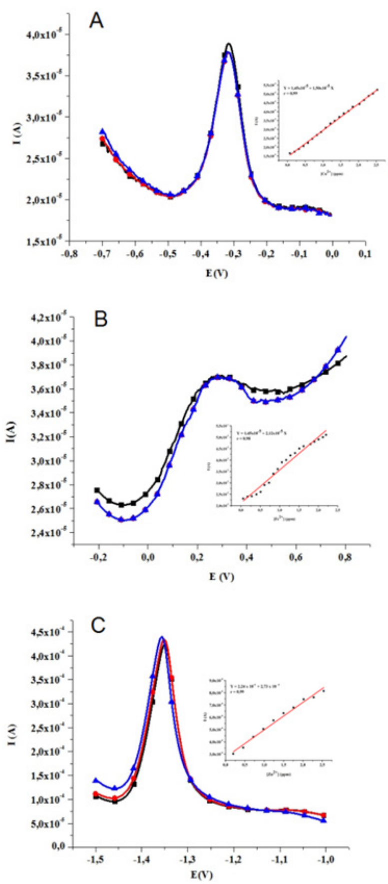


Figure 4: current signals found for metals analysis in real water samples triplicates in the Igarapé do Quarenta: (A) Cu^{2+}, (B) Fe^{2+} and (C) Zn^{2+}. Insets: analytical curves obtained for standards: Cu^{2+} solution (A) in KCl 1 mol.L^{-1}, E_{dep} = -0.2 V, deposition time = 180 s, teq = 60 s, f = 60 Hz, a = 70 mv; Fe^{2+} solution (B) KCl 1 mol.L^{-1}. E_{dep} = 0.2 V, deposition time = 180 s, teq = 60 s, f = 70 Hz, a = 90 mv and Zn^{2+} solution (C) in KCl 1 mol.L^{-1}, E_{dep} = -1.8 V, deposition time = 180 s, teq = 60 s, f = 70 Hz, a = 80 mv.

The results of the measurements for ASV/SWV are demonstrated in Figure 4 which records the current signals obtained in triplicate on water sample collected in point 1 of the "Igarapé do Quarenta". As can be seen in this Figure 4A, the current signs showed values whose arithmetic mean was 3,82 x 10^{-5} A. To apply such value in the equation of the line found for Cu^{2+} (Figure 4a insert) it is an established fact that such matches current value 1.58 ppm, but worth pointing out that such samples were diluted by a factor of 3X, because the high concentration of this metal in the sample was outside the points of analytical curve built for Cu^{2+}.

In this way, the concentration found to Cu^{2+} in point 1 was 4.74 ppm. AAS value found was 4.75 ppm. The measure carried out by ASV/SWV had a percentage error 0.21% from the value measured by atomic absorption is a technique quite widespread on metal detecting.

Figure 4B shows the analysis of Fe^{2+} ions sample in this same spot. By applying the equation of the line built the corresponding value for the concentration of such Fe^{2+} ions were 1.10 ppm. As shown in Table 3 the value found for this metal by atomic absorption was 1.16 ppm resulting in a 5.2% percentage error. Following this procedure, the Figure 4C shows the analysis for Zn^{2+} ions sample by ASV/SWV at the point 1 found 0.77 ppm for this metal ion. By AAS it was found 0.78 ppm. The founded error was 1.3%. The results of the analysis for the remaining points are found in Table 3.

Sample	**[Cu^{2+}] (ppm)**	**[Fe^{2+}] (ppm)**	**[Zn^{2+}] (ppm)**
	AAS I ASV/SWV	AAS I ASV/SWV	AAS I ASV/SWV
Point 1	4.77 I 4.74 Error % = 0.63	0.62 I 0.61 Error % = 1.61	0.71 I 0.72 Error % = 1.40
Point 2	3.13 I 3.03 Error % = 3.20	1,62 I 1,60 Error % = 1,23	0,74 I 0,73 Error % = 1,35
Point 3	4.75 I 4.74 Error % = 0.21	1.16 I 1.10 Error % = 5.17	0.78 I 0.77 Error % = 1.28

Table 3: Comparison between the results of the analyses of Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} by ASV/SWV and AAS of the water samples of the "Igarapé do Quarenta" in Amazon Basin.

The repeatability was a studied at point 1 of sample collection. The analysis was carried out from eight successive oxidation current measures with the electrode immersed in the solution, the voltammograms for Cu^{2+} ion solution can be seen in Figure 5.

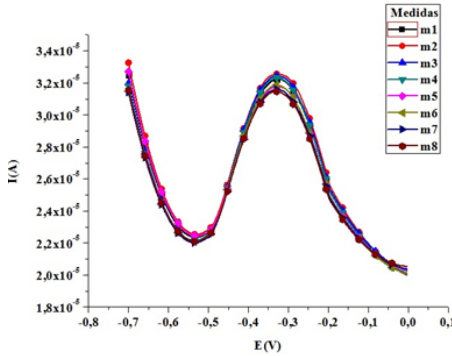


Figure 5: Repeatability test performed in water sample in the "Igarapé do Quarenta" Amazon Basin. in KCl 1 mol.L^{-1}. E_{dep} = -0,2 V, t_{dep} = 180 s, teq = 60 s, *f* = 60 Hz, *a* = 70 mv.

As you can verify in Table 3, was found a variation of 3.20 x 10^{-5} ± 0.02 with relative standard deviation (RSD) of 2.36 x 10^{-3} %. There was a slight variation on the values of the potential; however, it did not compromise the definition and resolution of the peaks.

4 I CONCLUSIONS

The analysis of the results allows to conclude that the use of ASV/SWV with DDB as working electrode, is a promising alternative for detecting Cu^{2+}, Fe^{2+} and Zn^{2+} in water. This electroanalytical methodology provides low detection limits and acceptable analytical errors when compared with the technique of AAS.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank CNPq (Process No. 458717/2014-2) and FAPEAM (Process No. 062.00651/2015 and 062.00667/2015) for financial support.

REFERENCES

ANDRADE, H.D.; OTHMAN, M.Z.; O'DONNELL, K.M.; LAY, J.H.; MAY, P.W.; FOX, N.A.; MORIN, J.; RENAULT, O. **Use of energyfiltered photoelectron emission microscopy and kelvin probe force microscopy to visualise work function changes on diamond thin films terminated with oxygen and lithium mono-layers for thermionic energy conversion**. International Journal of Nanotechnology, v. 11, p. 796-807, 2014.

ARMSTRONG, K.C.; TATUM, C.E.; DANSBY-SPARKS, R.N.; CHAMBERS, J.Q.; XUE, Z. **Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode**. Talanta, v. 82, p. 675–80, 2010.

ASHRAFI, A.M.; VYTRAS, K. **New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes**. Electrochimica Acta, v. 73, p. 112–117, 2012.

BERCHMANS, S.; ISSA, T.B.; SINGH, PRITAM. **Determination of inorganic phosphate by electroanalytical methods: A review**. Analytica Chimica Acta, v. 729, p. 7-20, 2012.

CAROLIN, C.F.; KUMAR, P.S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G.J.; NAUSHAD, M. **Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review**. *Journal* of *Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 2782-2799, 2017.

CHATTERJEE, V.; HARNIMAN, R.; MAY, P.W.; BARHAI, P.K. **Direct observation of electron emission from the grain boundaries of chemical vapour deposition diamond films by tunneling atomic force microscopy**. Applied Physics Letters, v. 104, p. 171907-12, 2014.

GARCÍA-MONTOYA, M.F.; GUTIÉRREZ-GRANADOS, S.; ALATORRE-ORDAZ, A.; GALINDO, R.; PERALTA-HERNÁNDEZ, J.M. **Application of electrochemical/BDD process for the treatment wastewater effluents containing pharmaceutical compounds**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 31, p. 238-243, 2015.

HOPPER, A.; DUGAN, J.; GILL, A.; FOX, O.J.; MAY, P.W.; CLAEYSSENS, F. **Amine functionalized nanodiamond promotes cellular adhesion, proliferation and neurite outgrowth**. Biomedical Materials, v. 9, p. 045009-20, 2014.

ISAAC, A.; DAVIS, J.; LIVINGSTONE, C.; WAIN, A.J.; COMPTON, R.G. **Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 25, p. 589-598, 2006.

KEMPAHANUMAKKAGARI, S.; DEEP, A.; KIM, K.; KAILASA, S.K.; YOON, H. **Nanomaterial-based electrochemical sensors for arsenic - A review**. Biosensors and Bioelectronics, v. 95, p. 106-116, 2017.

LANGELOTH, M.; CHIKU, M.; EINAGA, Y. **Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution**. Electrochimica Acta, v. 55, p. 2824–2828, 2010.

LE, T.X.H.; BECHELANY, M.; CRETIN, M. **Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review**. Carbon, v. 122, p. 564-591, 2017.

LU, Y.; LIANG, X.; NIYUNGEKO, C.; ZHOU, J.; TIAN, G. **A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry**. Talanta, v. 178, p. 324-338, 2018.

MALEKZAD, H.; JOUYBAN, A.; HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; DE LA GUARDIA, M. **Ensuring food safety using aptamer based assays: Electroanalytical approach**. TrAC Trends in Analytical Chemistry, v. 94, p. 77-94, 2017.

NDLOV T.; AROTIBA, O.A.; SAMPATH, S.; KRAUSE, R.W.; MAMBA, B.B. **Electroanalysis of copper as a heavy metal pollutant in water using cobalt oxide modified exfoliated graphite electrode**. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, v. 50-52, p. 127–131, 2012.

PUNDIR, C.S.; NARWAL, V. **Biosensing methods for determination of triglycerides: A review**. Biosensors and Bioelectronics, v. 100, p. 214-227, 2018.

THAPLIYAL, N.; PATEL, H.; KARPOORMATH, R.; GOYAL, R.N.; PATEL, R. **A categorical review on electroanalytical determination of non-narcotic over-the-counter abused antitussive drugs**. Talanta, v. 142, p. 157-163, 2015.

TRINDADE, J.M.; MARTINIANO, L.C.; GONÇALVES, V.R.A.; SOUZA, A.G.; MARQUES, A.L.B.; BAUGIS, G.L.; FONSECA, T.C.O. **Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn+2, Cu+2, Pb+2, and Cd+2 in gasoline**. Fuel, v. 91, p. 26–32, 2012.

VASCONCELOS, V.M.; MIGLIORINI, F.L.; STETER, J.R.; BALDAN, M.R.; LANZA, M.R.V. **Electrochemical oxidation of RB-19 dye using a highly BDD/Ti: Proposed pathway and toxicity**. Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 3900-3909, 2016.

YAMADA, D.; IVANDINI, T.A.; KOMATSU, M.; FUJISHIMA, A.; EINAGA, Y. **Anodic stripping voltammetry of inorganic species of As3+ and As5+ at gold-modified boron doped diamond electrodes**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 615, p.145–153, 2008.

YU, Z.; WANG, J.; WEI, Q.; MENG, L.; HAO, S.; LONG, F. **Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on Nb substrates**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 23, p. 1334-1341, 2013.

ZANIN, H.; MAY, P.W.; SAITO, E.; MACHADO, J.P.B.; MARTINS, G.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. **Effect of multi-walled carbon nanotubes incorporation on the structure, optical and electrochemical properties of diamond-like carbon thin films**. Journal of Electrochemical Society, v. 161, p. H290-H295, 2014.

ZHANG, Y.; WEI, Q. **The role of nanomaterials in electroanalytical biosensors: A mini review**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 781, p. 401-409, 2016.

CAPÍTULO 17

A STATISTICAL MULTIVARIATE APPROACH TO EVALUATE FLUORINE CONTENT IN BRAZILIAN TOOTHPASTES

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 05/01/2021

Viviane Maria Schneider
Federal University of Santa Maria, UFSM, Department of chemistry
Santa Maria – RS
http://lattes.cnpq.br/3731500561750627

Bryan Brummelhaus de Menezes
Federal University of Santa Maria, UFSM, Department of chemistry
Santa Maria – RS
http://lattes.cnpq.br/4005723344102461

Lucas Mironuk Frescura
Federal University of Santa Maria, UFSM, Department of chemistry
Santa Maria – RS
http://lattes.cnpq.br/0907539763536975

Sérgio Alexandre Gehrke
BioTecnos - Tecnologia e Ciencia Ltda
Santa Maria - RS
http://lattes.cnpq.br/3946534784962765

Marcelo Barcellos da Rosa
Federal University of Santa Maria, UFSM, Department of chemistry
Santa Maria – RS
http://lattes.cnpq.br/0308293154958870

ABSTRACT: This work investigated the similarity between chemical compositions described in the packaging of Brazilian toothpaste samples and the concentrations of total available fluorine, free fluorine, and pH were determined. Both HCA and PCA were used to evaluate the similarities in chemical compositions and sample distinctions. All 41 samples were assigned into 5 groups in HCA. In samples with Na_2PO_3F and $CaCO_3$ used as fluorine source and abrasive, respectively, the average of total available fluorine concentration relative to the fluoride value described in the packages was 40.2%, which was lower than the 74.7% found in toothpastes with NaF and silica. pH values ranged from 5.82 to 9.53. The PCA showed that the formulations based on NaF and silica presented higher concentrations of free fluoride. It can still be inferred that samples with higher free fluorine concentrations have the lowest pH values.

KEYWORDS: Toothpaste, Available fluorine, Multivariate analysis.

UMA ABORDAGEM ESTATÍSTICA MULTIVARIADA PARA AVALIAR O FLÚOR CONTIDO EM DENTIFRÍCIOS BRASILEIROS

RESUMO: Este trabalho investigou a semelhança entre as composições químicas descritas nas embalagens de dentifrícios brasileiros e foram determinadas as concentrações de flúor total disponível, flúor livre e pH. HCA e PCA foram usados para avaliar as semelhanças nas composições químicas e distinções das amostras. Todas as 41 amostras foram divididas em 5 grupos em HCA. Em amostras com Na_2PO_3F e $CaCO_3$ utilizadas como fonte de flúor e abrasivo, respectivamente, a média da concentração total disponível de flúor em relação ao valor de flúor

descrito nas embalagens foi de 40,2%, que foi inferior aos 74,7% encontrados em pastas de dente com NaF e sílica. Os valores de pH variaram de 5,82 a 9,53. O PCA mostrou que as formulações baseadas em NaF e sílica apresentaram maiores concentrações de flúor livre. Ainda pode ser inferido que as amostras com maiores concentrações de flúor livre têm os menores valores de pH.
PALAVRAS-CHAVE: Dentifrícios, Flúor disponível, Análise Multivariada.

1 I INTRODUCTION

Fluorides are found in the human body in small quantities (3 mg in adults), on average. However, they are beneficial in preventing tooth decay when ingested at the concentration of 0.05 $mg.kg^{-1}$of body weight per day (RETO et al., 2008). Fluorine strengthens and favor remineralization of tooth enamel and dentin, not only because they reduce the solubility of these compounds in acid medium, but also because they reduce the bacterial capacity to produce acids (FERNÁNDEZ; TENUTA and CURY, 2016).

The use of fluoride-containing (F^-) dentifrices has been identified as one of the factors responsible for the decrease in dental caries in the last decades (CURY, 1987). The act of brushing promotes disorganization of the dental biofilm (dental plaque) while the concentration of fluoride is increased in the oral cavity. However, this fluoride should be chemically compatible with the formulation of the toothpaste to ensure anticaries effectiveness (CURY and TENUTA, 2008).

Fluoride in its free ionic form (F^- from sodium fluoride, NaF) or its ionizable form (sodium monofluorophosphate, Na_2PO_3F) ensures its bioavailability and abundance in the mouth and the anticaries activity (TEN CATE and FEATHERSTONE, 1991). Also, many studies have concluded that dentifrice formulations should contain a concentration of at least 1,000 ppm of fluorine to present the anticaries effect (MARINHO; HIGGINS and LOGAN, 2003). To have a high bioavailability, the chemical source of F and the abrasive mustn't interact.

Toothpastes have several components in their composition, so many interactions occur in their formulations. Multivariate data analysis, mainly principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA), allow the evaluation of the relationship of multiple variables together. The use of HCA allows for the evaluation of similar groupings according to the components present or absent in the formulation of toothpastes of different brands and to associate to the manufacturer's information. Through the PCA it is possible to identify the existing interactions by the loadings of the principal components (PC), being able to define the best conditions for the interaction of the source of fluoride and the abrasive component to be decreased, i.e., to define the best formulation parameters to increase the anticaries potential

Considering the effectiveness of fluoride toothpastes, the objective of this study was to compare the amounts of total available F^-, free or ionic F^-, and pH to the total amounts

described in the packages of samples of toothpaste sold in Brazil. Besides, this study aimed to analyze the similarity of the chemical compositions between these samples.

2 I EXPERIMENTAL

2.1 Samples

Dentifrice samples of different brands containing fluorine were randomly acquired in Santa Maria, RS, Brazil. The samples included dentifrice for children and adults, totalizing 41 samples. After the acquisition, the products were stored at room temperature and kept properly closed to avoid any alteration of the samples.

2.2 Information from the packaging

All samples were checked for information on the package, either in the outer carton or in the tube itself. The source of fluorine and its concentration in parts per million (ppm), the abrasives used in the composition and the pharmacotechnical form (gel or cream), were taken directly from data provided by the manufacturers. The expiration date for each sample was also observed to ensure that all of them were analyzed within shelf life. The expiration date for each sample was also observed to ensure that all of them were analyzed within shelf life.

2.3 pH measurements

For pH measurements, the samples were prepared according to ISO 11609:2010. After opening the tube, the first 5 grams of sample to be removed were discarded. Then, 10 g of toothpaste was added to 30 mL of deionized water and stirred till a homogenous suspension was obtained. After 3 minutes, pH was analyzed in a pH meter (MS Tecnopon™) with temperature control at 25± 0.1 ºC. All measurements were performed in triplicate.

2.4 Measurements of Total Available Fluorine and Free Fluorine

The concentrations of fluorine in toothpaste were determined according to a protocol described by several studies (CURY et al., 1981; DELBEM, VIEIRA and CURY, 2002; CURY et al., 2010; RICOMINI et al., 2012; SEBASTIAN and SIDDANNA, 2015). All measurements were performed in triplicate.

The samples were prepared in two different ways, according to the form of fluorine to be measured. For determination of free F^-, the dentifrice samples were weighed (0.500 g), dissolved in deionized water under stirring for 2-5 minutes, and sonicated for another 10 minutes. Then, 1 mL of TISAB III buffer solution (1.0 mol L^{-1} acetate buffer, pH 5.0, containing 1.0 mol L^{-1} NaCl and 0.4% CDTA (acid cyclohexanediamine tetraacetic) was added, and the solution was made up to the mark of 50 mL with deionized water. For the determination of total available F^-, 0.5 g the dentifrice samples were dissolved in deionized water under stirring for 2-5 minutes and sonicated for another 10 minutes. Then, 2 mL of 2

mol L^{-1} HCl (Vetec) was added to the suspensions. They were kept under heating (45 ºC) and stirred for 60 minutes. After cooling, the solutions were neutralized with 1 mol L^{-1} NaOH (Êxodo Científica). Finally, 1 mL of the TISAB III buffer solution was added and the solution was made up to the mark of 50 mL with deionized water.

The determinations of free and total fluoride content were performed by potentiometry using a fluoride ion-selective electrode (Thermo, model Orion 96-09). The solutions were stirred during all measurements and a Table reading of the electrode potential was achieved after 3 minutes.

The analytical curve was constructed with concentrations of 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, and 50.0 ppm of F^-, from a stock solution of 1000 ppm of F^-. Then, electrode potential (mV) measurements *versus* logarithm of concentration were plotted, which were accepted when $r^2 \geq 0.99$. For every ten readings, a new calibration was performed.

2.5 Statistical Multivariate Analysis

The results are presented as mean and standard deviation of the mean. The statistical multivariate methods used for comparison and synthesis or simplification of the results were HCA and PCA.

For the clustering analysis, the total composition of each sample was used, i.e., all components were tabulated as variables, where their absence was represented by the number zero and their presence by the number one, which resulted in 41 rows (toothpaste samples) and 67 columns (information variables). The Euclidean distance was used as a measure of dissimilarity, and the dendrogram was constructed using the method of complete linkage (furthest neighbor). Statistical multivariate analysis was performed using the software R_{Studio} (version 3.3.3).

The results obtained for total fluoride concentration, free fluoride, pH, as well as qualitative variables such as fluorine source, pharmacotechnical presentation, abrasives, and target audience were analyzed and evaluated through PCA using the correlation matrix. Statistical multivariate analysis was performed using the software R_{Studio} (version 3.3.3).

3 | RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Information from the packaging and Hierarchical Cluster Analysis

A frequency survey of all the components described in the packages of the 41 studied samples was performed (Figure 1). Also, research on the function of each of these components within the toothpaste was carried out.

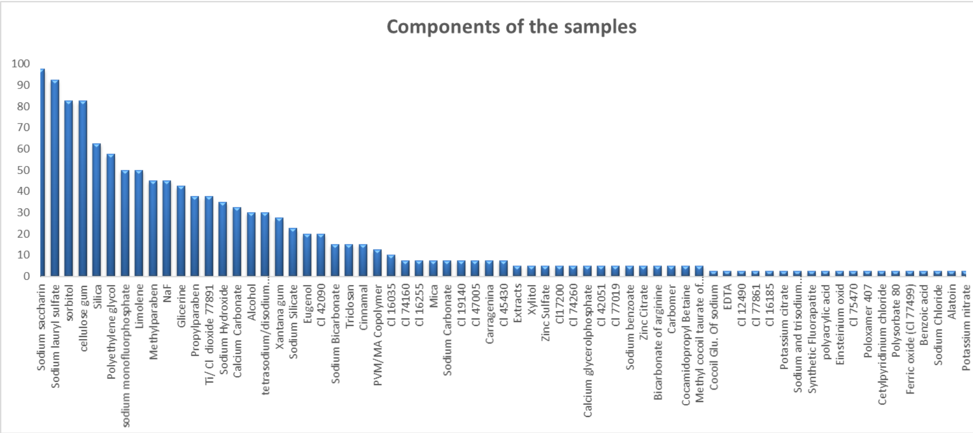


Figure 1. Frequencies of the components described in the packaging of the 41 analyzed dentifrices.

Components that are present in the majority of the samples are shown in larger columns. For example, components such as sodium saccharin, which is a sweetener responsible for leaving toothpaste with a sweet taste (MARTINS et al., 2012), is present in 100% of the samples.

Each component has a function to ensure the cosmetic and preventive or therapeutic effects of the formulation, such as the abrasives, which are responsible for the mechanical cleaning of the teeth and for controlling the accumulation of stains therein. Substances with preventive or therapeutic functions, like fluoride salts, are also of great importance (CURY, 1987). Among the studied dentifrices, two abrasives are commonly present: silica dioxide (SiO_2) and calcium carbonate ($CaCO_3$). Two sources of fluorine were present: NaF, present in 46.3% of the toothpaste, and Na_2PO_3F, present in 48.8% of the samples.

HCA analysis was performed to analyze the similarities between the compositions of the samples. In the dendrogram shown in Figure 2, it is possible to observe the grouping for each sample. Euclidean distance was used, which was measured by the presence or absence of the components in the samples. The dendrogram was constructed from a distance matrix for each element, in which the vertical scale indicates the level of similarity (or dissimilarity), and the samples are arranged perpendicular to the dimensional axis.

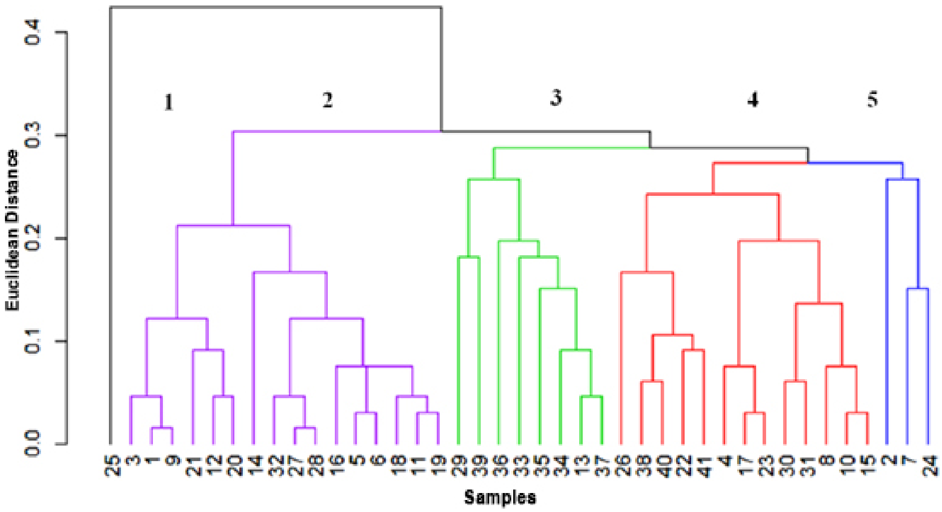


Figure 2. Dendrogram obtained by HCA using all the components described on the sample packages.

The dendrogram shows a maximum distance of 0.4, that is, in this distance, there is only one group that is represented by all the samples. Below the distance 0.3, it may be observed a heterogeneous separation of 5 groups, each one formed by its samples with greater similarity in composition. This division into 5 distinct groups is due to the complexity in the composition of each sample. Manufacturers, driven by consumer demand in recent decades, have introduced several other purposes to tooth brushing, such as bleaching, gingivitis prevention, erosion and/or dental hypersensitivity, refreshing flavors (LIPPERT, 2013). Toothpastes intended to reduce sensitivity, for example, usually, present components beyond those in a toothpaste intended only for caries prevention This optimization of formulations increases their complexity and may affect the availability of fluoride in toothpaste (SJÖGREN, 2001).

The first group is formed only by sample 25. This toothpaste presented 25 components in its packaging while the average found for the other samples was 15 components, which made it different from the others.

The second group is characterized by containing the largest amount of dentifrice samples (3,1,9,21,12,20,14,32,27,28,16,5,6,18,11 and 19). The samples are grouped by their similarity in terms of fluorine source and abrasive component. Except for sample 14, which has source of fluorine the NaF and do not have abrasive, all samples have Na_2PO_3F and $CaCO_3$ as source of fluorine and abrasive, respectively. In the third group, samples 37, 13, 34, 35, 33, 36, 39 and 29 are grouped. This group was formed by all the samples having SiO_2 as abrasive component.

The fourth group is formed by samples 26, 38, 40, 22, 41, 4, 17, 23, 30, 31, 8, 10 and 15. All samples in this group have NaF and SiO_2 as source of fluorine and abrasive, respectively. In the fifth and last group, there are only 3 samples (2, 7 and 24), the three samples are dentifrices to reduce the sensitivity and regeneration of tooth enamel, having its composition other substances for these functions, differentiating from the others.

3.2 Measurements of total fluoride, free fluoride, pH and Components principal analysis

The concentrations of total available F^- and free F^- present in the samples were determined based on the equations of the analytical curves (Tables 1 and 2) obtained from external calibration.

Calibration curve equation	r²	Samples
y= -34.45x + 1.89	0.995	17/5/11/3/6/Spike (17 and 6)*
y= -33.57x + 4.44	0.997	8/13/14/30/31
y= -32.18 + 5.42	0.994	37/29/39/22/23/24
y= -30.76x + 3,22	0.993	19/21/26/27/28/1
y= -30.87x + 5.98	0.996	32/33/34/38/40/41
y= -26.14 + 0.25	0.993	20/16/15/25/10
y= -29.81 + 2.00	0.993	18/9/4/12/2/7

*standard addition (10 ppm in 50 mL of sample)

Table 1: Available total F^- analytical curves

Calibration curve equation	r²	Samples
y= -25.75x - 9.20	0.994	17/18/19/20/29/Spike (17) *
y= -27.25x -6.19	0.995	14/15/16/35/36
y= -26.30x - 15.27	0.996	10/11/12/13/28
y= -25.50x - 7.30	0.991	26/27/30/31/32/33/34
y= -24.71x - 5.49	0.996	32/33/34/38/40/41
y= -34.09x - 19.44	0.990	6/7/8/9/21/Spike (6) *
y= -47.33x - 5.13	0.998	1/2/3/4/5
y= -33.09x - 7.23	0.994	21/22/23/24/25

*standard addition (10 ppm in 50 mL of sample)

Table 2: Free F^- analytical curves

The results showed that all toothpaste analyzed in this study did not contain higher concentrations of available fluorine than those described in the packages, as shown in Table 3, all concentration values of total F^- and free F^- were below 1,500ppm, which is the

maximum value allowed by Resolution 79 (BRASIL, 2000).

Of the 41 toothpastes analyzed, only 22 presented more than 50% of the fluoride described on the packaging. In samples with Na_2PO_3F and $CaCO_3$ used as fluorine source and abrasive, respectively, the average of total available fluorine concentration relative to the fluoride value described on the packages was 40.2%, which was lower than the 74.7% found in toothpaste with NaF and silica. The free F^- concentrations varies considerably from 8.9% (sample number 10) to 93.8% (sample 9). While in total F^- the variation is smaller, from 23.6% (sample 1) to 96.0% (sample 15). Regarding pH measurements, it was observed a great variation in the results, which ranged from 5.82 (sample 39) to 9.53 (sample 29).

As described by Benzianet al. (BENZIAN et al., 2012), the literature does not yet provide conclusive information on which of the available free fluoride concentrations in toothpaste show the best anticaries efficacy. As a consequence, the Brazilian resolution and international regulations, such as the European and the one for cosmetic products in Mercosul, only specify the total fluoride and its products, which should not exceed 1,500 ppm of F (BENZIAN et al., 2012). The only exception is the US Food and Drug Administration guidelines that state that toothpaste with NaF and Na_2PO_3F containing 850-1,150 ppm of total fluorine should contain ≥ 650 ppm and ≥ 800 ppm of available fluorine, respectively (FDA, 2017; LIPPERT, 2013).

In the Brazilian, European Union (EU) and Mercosul regulations, fluoride compounds are regulated as a cosmetic, and about 20 different compounds are allowed. Mixtures of various fluorine compounds are permitted since the maximum concentration of fluorine does not exceed 1,500 ppm. It is to be noted that several of the allowed fluoride compounds (e.g., CaF_2, MgF_2) are only moderately soluble (MERCOSUL, 2017; UNITED KINGDOM, 2017). In the USA, fluoride compounds are regulated as drugs and hence fewer fluoride compounds are allowed (LIPPERT, 2013).

Thus, even following the Anvisa resolution currently in effect in Brazil, many of the studied toothpaste present low concentrations of total and available F, and even smaller quantities of free or ionic F. According to previous studies, it is a requirement that the F contained in the dentifrice is active (CURY and TENUTA, 2008; BENZIAN et al., 2012; CURY et al., 2004; CARRERA et al., 2012; NARVAI, 2006).

Samples	Samples code	F label (ppm)	Total available F^-(ppm)	Free F^-(ppm)	pH	F source		Abrasive		A/C*		Pharmacotechnical form	
						NaF	Na_2PO_3F	Silica	$CaCO_3$	A	C	Gel	Cream
Colgate menta refrescante	1	1450	342.3± 35.0	225.6± 14.1	9.00± 0.01		X		X	X			X
Colgate sensit. Multiprot.	2	1450	909.7± 68.0	135.6± 17.3	7.68± 0.02		X	X		X			X
Colgate Neutraçúcar	3	1450	447.7± 66.2	178.3± 21.3	8.75± 0.02		X		X	X			X
Colgate T 12 gel adv. fresh	4	1450	1311.4± 61.3	993.2± 78.6	8.10± 0.03	X		X		X		X	
Alg creme dental	5	1500	609.4± 2.2	182.0± 13.6	7.82± 0.06		X		X	X			X
Alg kids –tutti frutti	6	1100	626.0± 79.6	116.7± 13.4	7.80± 0.15		X		X		X		X
Regenerate	7	1450	621.3± 23.1	502.9± 51.1	8.89± 0.03		X	X		X			X
Tandy tutti frutti	8	1100	818.1± 70.6	1032.1± 44.0	6.93± 0.10	X		X			X	X	
Sorriso dentes brancos	9	1450	408.8± 24.9	128.1± 2.2	8.89± 0.02		X		X	X			X
Tandy uva ventura	10	1100	847.8± 52.9	885.3± 85.0	6.36± 0.20	X		X			X	X	
Ice Fresh	11	1500	484.6± 86.8	144.3± 4.8	8.79± 0.05		X		X	X			X
Colgate tripla ação	12	1450	420.8± 19.3	149.5± 9.4	9.22± 0.03		X		X	X			X
Ice fresh over gel	13	1500	1417.9± 45.3	1044.3± 28.3	6.84± 0.20	X		X		X		X	
Dentplaque	14	1100	1055.6± 45.3	883.8± 88.4	6.26± 0.14	X		---	---	X		X	
Tandy morango	15	1100	692.4± 28.4	703.4± 19.6	7.10± 0.05	X		X			X	X	
Contente plus	16	1500	519.7± 9.5	177.2± 1.7	7.86± 0.10		X		X	X			X
Colgate 12 profes. clean	17	1450	871.0± 12.1	1092.5± 47.6	7.94± 0.03	X		X		X			X
Tralálá kids morango	18	1100	312.5± 19.5	165.2± 29.0	9.09± 0.06		X		X		X		X
Ice fresh brancos	19	1500	449.9 ± 40.7	162.0± 23.6	8.93± 0.05		X		X	X			X
Colgate menta original	20	1450	490.5 ± 62.1	173.8± 14.4	9.13± 0.01		X		X	X			X
Colgate pró alívio	21	1450	500.0± 20.4	150.0± 17.0	8.71± 0.20		X	X		X			X
Colgate spiderman	22	1100	791.7± 54.6	895.6± 61.8	8.20± 0.20	X		X			X	X	

Colgate T12 clean mint	23	1450	1088.2± 59.6	1312.0± 77.1	7.93± 0.02	X		X		X			X
Sensodyne Repair	24	1426	669.0± 30.6	137.1± 29.9	9.08± 0.20		X	X		X			X
Oral-B complete	25	1100	672.8± 14.9	716.7± 50.3	8.18± 0.01	X		X		X			X
Prevent Antiplaca	26	1200	553.3± 20.4	163.6± 19.3	6.53± 0.07		X	X		X			X
Ultra Action Menta	27	1200	409.0± 2.8	179.7± 18.7	8.43± 0.09		X		X	X			X
Ultra Action Hortelã	28	1200	322.6± 18.6	203.2± 32.3	8.41± 0.01		X		X	X			X
Sensodyne Branq.	29	1384	900.1± 54.6	621.4± 26.2	9.53± 0.09	X		X		X			X
Clouse up Ação profunda	30	1450	1155.9± 64.9	891.3± 3.9	7.42± 0.10	X		X		X		X	
Close up Fire + Freeze	31	1450	1004.0± 10.3	860.5± 9.8	6.74± 0.01	X		X		X		X	
Ultra Action Eucalipto	32	1200	382.4± 5.0	154.8± 17.0	8.35± 0.10		X		X	X			X
Bitufo Gel Dental	33	1450	860.6± 5.3	174.4± 19.5	6.34± 0.01		X	X		X		X	
Sanifill Gel Menta	34	1450	1128.7± 2.5	832.7± 77.9	6.94± 0.07	X		X		X		X	
Bitufo Cocoricó	35	0	Not Found	Not Found	6.68± 0.02	----	----	X			X	X	
Sanifill patati patatá	36	0	Not Found	Not Found	6.15± 0.03	----	----	X			X	X	
Boni Gel Dental Uva	37	1100	916.1± 72.3	807.8± 47.0	6.65± 0.03	X		X			X	X	
Ultra Action Kids	38	1100	659.6± 75.8	733.2± 22.6	6.65± 0.03	X		X			X	X	
Sanifill Kids Rio 2	39	1100	880.6± 15.0	846.6± 11,7	5.82± 0.03	X		X			X	X	
Boni Looney Tunes	40	1100	694.6± 83.3	855.8± 79.6	6.88± 0.20	X		X			X	X	
Gel Dental Bambinos2	41	500	313.5± 21.73	298.7± 8.7	6.59± 0.06	X		X			X	X	

* A and C stand for toothpastes intended for adults and children, respectively.

Table 3. Values found for pH, total and free fluoride, as well as packaging information presented in the labels of the 41 analyzed samples.

PCA (Figure 3) showed that the first (PC1) and second (PC2) the 57.02% and 23.55% of the total observed variance, respectively, totaling 80.1% of data variance. So, PC1 and PC2 were selected for modeling the data. The variance observed in PC1 is due to the variables NaF, silica, $CaCO_3$, gel, cream, Na_2PO_3F, pH and free F^-. Therefore, they contribute to discriminate the set of dentifrice samples in this component. On the other

hand, the variance explained by PC2 was due to the variables fluorine in the label, total F^-, adult and child.

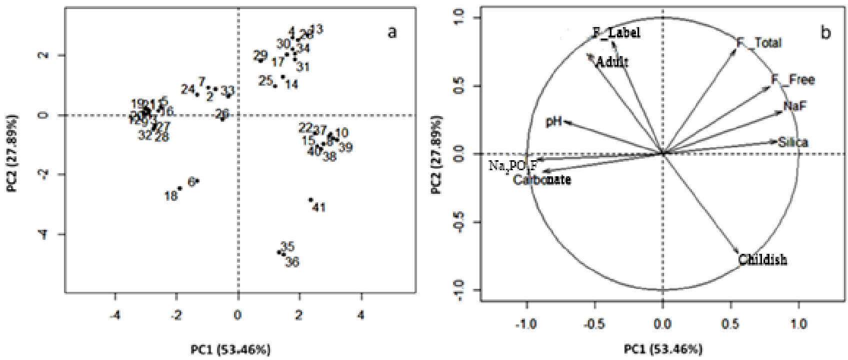


Figure 3. Scores (a) and loadings (b) plots of the distribution of 41 toothpaste samples considering the variables fluorine label, total fluorine (available), free fluorine (ionic), pH, (NaF, Na_2PO_3F), abrasive used (silica or $CaCO_3$), guidance for use (adult, children), pharmaceutical form presented (gel, cream).

Comparing Figure 3a with Figure 3b, it is possible to observe a separation of the samples along the PC1. In the negative region of this PC, we find samples that contain Na_2PO_3F as source of fluorine in their formulations, present cream as pharmacological form, $CaCO_3$ as an abrasive and present high pH values. On the other hand, in the positive region are the samples referring to the formulations of NaF as a source of fluorine, gel as pharmacotechnical form and silica used as abrasive agent. Also, in this region, we can find the samples with higher pH values, when compared to the other samples.

PCA analysis indicates that formulations based on NaF and silica have higher free F^-concentrations, since these variables are found in the negative region along PC1. That is, there is a positive correlation between them (Figure 3b). The same relationship occurs between pH, $CaCO_3$ and Na_2PO_3F as the source of fluorine.

We can still infer that the samples with the highest free F^- concentrations also had the lowest pH values. In Figure 3a, it is possible to note that the samples that are distributed along the PC1 elucidate this contrast, where the samples with lower pH and higher concentrations of F^- are located in the more negative region of PC1. Buzalaf, Ogaard and Vogel observed in their studies that there was an increase in the effectiveness of dentifrices in acid pH, due to the higher formation of CaF_2 on the dental surface (BUZALAF and LEVY, 2011; ØGAARD, 2001; VOGEL, 2011). In another study, it was demonstrated that the amount of CaF_2 formed after treatment with an acid dentifrice with low F concentration (NaF, 550 ppm of F, pH 5.5) was equivalent to that obtained after the use of a commercial dentifrice containing 1,100 ppm of F (NEGRI and CURY, 2002).

PCA analysis also showed a difference between the bioavailability of fluorine from

NaF and from Na_2PO_3F. It is not expected that the final amount of fluoride of both compounds will be different in the mouth, but the amount of ionic fluoride will be considerably lower for the toothpaste with Na_2PO_3F (BRUUN, GIVSKOV and THYLSTRUP, 1984).

Comparing mouth rinsing based on NaF and Na_2PO_3F, Vogel et al. (2000) showed that NaF promoted a higher bioavailability of fluoride in saliva and biofilm fluid when compared to Na_2PO_3F (VOGEL et al., 2000). However, little is known about the parameters involved in the hydrolysis of the Na_2PO_3F in the biofilm, such as its diffusion, the subsequent conversion to ionic fluoride, and the pH effect of the toothpaste, which may affect the phosphatase activity *in vivo* (FALCÃO, TENUTA and CURY, 2013).

One advantage of toothpaste containing Na_2PO_3F is that it can be formulated along containing abrasives with calcium because of the excellent compatibility with the monofluorophosphate ion (LIPPERT, 2013). In a study on the efficacy of fluoride use described in the WHO Bulletin, it was suggested $CaCO_3$ to be chosen as abrasive agent due to its low cost and greater availability in developing countries (JONES, 2005). However, a study describing the clinical trials admits that $CaCO_3$ is not perfectly compatible with the Na_2PO_3F because, toothpaste age they lose their available free fluoride, particularly those with formulations based on Na_2PO_3F and abrasives containing Calcium (BARDAL, 2003). In a study on the fluoride concentration in the dentifrices based on sodium monofluorophosphate and calcium carbonate, Cury observed that the fluoride concentration monitored during two years of storage at 25 ºC had an average reduction of 28% (CURY, CALDARELLI and TENUTA, 2015).

It is also possible to observe the dispersion of the two samples (35 and 36) which did not contain fluorine in their formulation. These were very distant from the other samples in the most negative region along PC2.

4 I CONCLUSIONS

- In the 41 toothpaste samples, 68 compounds were found present in its formulations being NaF and Na_2PO_3F the main sources of fluorine and $CaCO_3$ and Silica the main abrasive components.

- Using the HCA, it was possible to separate the samples into 5 similarity groups. The groups are formed mainly by the presence of pairs of fluorine sources and abrasives.

- Samples that have Na_2PO_3F and $CaCO_3$ as a source of fluorine and abrasive respectively have 34.5% less fluoride available than samples with NaF and $CaCO_3$.

- The PCA showed the difference in the bioavailability of fluoride with NaF and Na_2PO_3F, confirming that Na_2PO_3F compounds have lower availability. Thus, it is possible to confirm that statistical tools can help in the search for answers

already experimentally proven, facilitating future work.

- Although both experimental and statistical results show that Na2PO3F as a source of fluorine has lower availability of fluorine, it is still not possible to state that toothpastes with this compound are more effective in preventing caries to NaF because there is no consensus of a minimum concentration of fluorine more effective for this prevention.

REFERENCES

BARDAL, Priscila Ariede Petinuci et al. Evaluation of total pH and soluble and ionic fluoride concentrations in dentifrices commercially available in Brazil. Oral health & preventive dentistry, v. 1, n. 4, 2003.

BENZIAN, Habib et al. Total and free available fluoride in toothpastes in Brunei, Cambodia, Laos, the Netherlands and Suriname. International dental journal, v. 62, n. 4, p. 213-221, 2012.

Brasil.Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 729, de 28 de agosto de 2000. Diário Oficial União. 30 ago 2000; 1415-1537.

BRUUN, C.; GIVSKOV, H.; THYLSTRUP, A. Whole saliva fluoride after toothbrushing with NaF and MFP dentifrices with different F concentrations. Caries research, v. 18, n. 3, p. 282-288, 1984.

BUZALAF, Marília Afonso Rabelo (Ed.). Fluoride and the oral environment. Karger Medical and Scientific Publishers, 2011.

CARRERA, Carola A. et al. Total and soluble fluoride content in commercial dentifrices in Chile. Acta Odontologica Scandinavica, v. 70, n. 6, p. 583-588, 2012.

CURY, JAIME A. Dentifrícios: como escolher e como indicar. Quintessence, v. 18, p. 1, 1987.

CURY, Jaime Aparecido et al. The importance of fluoride dentifrices to the current dental caries prevalence in Brazil. Brazilian dental journal, v. 15, n. 3, p. 167-174, 2004.

CURY, J. A.; TENUTA, L. M. A. How to maintain a cariostatic fluoride concentration in the oral environment. Advances in dental research, v. 20, n. 1, p. 13-16, 2008.

CURY, J. A. et al. Analysis of fluoride dentifrices: concentration and chemical formula of the fluorides encountered in Brazilian products. Revista da Associacao Paulista de Cirurgioes Dentistas, v. 35, n. 2, p. 142, 1981.

CURY, Jaime Aparecido et al. Available fluoride in toothpastes used by Brazilian children. Brazilian dental journal, v. 21, n. 5, p. 396-400, 2010.

CURY, Jaime Aparecido; CALDARELLI, Pablo Guilherme; TENUTA, Livia Maria Andaló. Necessity to review the Brazilian regulation about fluoride toothpastes. Revista de saude publica, v. 49, p. 74, 2015.

Delbem, A. C. B., Vieira, A. E. D. M. and Cury, J. A.; Rev. bras. odontol., 2002, 59, 14.

FALCÃO, A.; TENUTA, L. M. A.; CURY, J. A. Fluoride gastrointestinal absorption from Na2FPO3/CaCO3-and NaF/SiO2-based toothpastes. Caries research, v. 47, n. 3, p. 226-233, 2013.

FERNÁNDEZ, Constanza E.; TENUTA, Livia MA; CURY, Jaime A. Validation of a cariogenic biofilm model to evaluate the effect of fluoride on enamel and root dentine demineralization. PLoS one, v. 11, n. 1, p. e0146478, 2016.

Jones, S., Burt, B. A., Petersen, P. E. and Lennon, M. A.; Bull. W. H. O., 2005, 83, 670.

LIPPERT, Frank. An introduction to toothpaste-its purpose, history and ingredients. In: Toothpastes. Karger Publishers, 2013. p. 1-14.

MARINHO, Valeria CC et al. Fluoride toothpastes for preventing dental caries in children and adolescents. Cochrane database of systematic reviews, n. 1, 2003.

Martins, R. S., Macêdo, J. B., Muniz, F. W. M. G., Carvalho, R. D. S. and Moreira, M. M. S. M.; J. Health Sci. Inst, 2012, 30.

NARVAI, Paulo Capel et al. Cárie dentária no Brasil: declínio, polarização, iniqüidade e exclusão social. Revista Panamericana de Salud Pública, v. 19, p. 385-393, 2006.

NEGRI, Helena Maria Decico; CURY, Jaime Aparecido. Dose-response effect of a dentifrice formulation with low fluoride concentration: An in vitro study. Pesquisa Odontológica Brasileira, v. 16, n. 4, p. 361-365, 2002.

ØGAARD, Bjørn. CaF2 formation: cariostatic properties and factors of enhancing the effect. Caries research, v. 35, n. Suppl. 1, p. 40-44, 2001.

RETO, Marcia et al. Fluoride content in green tea infusions (Camellia sinensis). Quimica Nova, v. 31, p. 317-320, 2008.

Ricomini Filho, A. P., Tenuta, L. M. A., Fernandes, F. S. D. F., Calvo, A. F. B., Kusano, S. C. and Cury, J. A.; Brazilian dental journal, 2012, 23, 45.

SEBASTIAN, Shibu ThomaS; SIDDANNA, SuniTha. Total and free fluoride concentration in various brands of toothpaste marketed in India. Journal of clinical and diagnostic research: JCDR, v. 9, n. 10, p. ZC09, 2015.

SJÖGREN, Karin. How to improve oral fluoride retention. Caries Research, v. 35, n. Suppl. 1, p. 14-17, 2001.

TEN CATE, J. M.; FEATHERSTONE, J. D. B. Mechanistic aspects of the interactions between fluoride and dental enamel. Critical Reviews in Oral Biology & Medicine, v. 2, n. 3, p. 283-296, 1991.

VOGEL, Gerald Lee. Oral fluoride reservoirs and the prevention of dental caries. In: Fluoride and the oral environment. Karger Publishers, 2011. p. 146-157.

VOGEL, Gerald L. et al. Fluoride in plaque fluid, plaque, and saliva measured for 2 hours after a sodium fluoride monofluorophosphate rinse. Caries research, v. 34, n. 5, p. 404-411, 2000.

https://www.accessdata.fda.gov. Accessed September 2017.

http://www.sice.oas.org/trade/mrcsrs/resolutions/res4802p Accessed September 2017.

http://www.legislation.gov.uk/uksi/2008/1284/pdfs/uksi_20081284.Accessed September 2017.

CAPÍTULO 18

TÉCNICA DE FOTOCATÁLISE COMO FORMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES: UM ESTUDO

Data de aceite: 01/04/2021
Data de submissão: 12/01/2021

Jéssica Torres dos Santos
Universidade Federal de Pelotas - UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/8535897129145784

Jéssica da Rocha Alencar Bezerra de Holanda
Universidade Federal de Pelotas - UFPel
Professora DE do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí -IFPI
Mestranda em Ciências Ambientais - PPGCamb
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/7569926566405974

Julia Kaiane Prates da Silva
Universidade Federal de Pelotas – UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/8043172936883765

Louise Hoss
Universidade Federal de Pelotas – UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/7104580814200147

Guilherme Pereira Schoeler
Universidade Federal de Pelotas - UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/6241607536410111

Luiza Beatriz Gamboa Araújo Morselli
Universidade Federal de Pelotas - UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/2217724221930510

Josiane Pinheiro Farias
Universidade Federal de Pelotas - UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/9548569790288183

Vitória Sousa Ferreira
Universidade Federal de Pelotas - UFPel
Pelotas – RS
http://lattes.cnpq.br/3524863629564508

Maurizio Silveira Quadro
Universidade Federal de Pelotas – UFPel
Pelotas - RS
http://lattes.cnpq.br/1749935262841216

Robson Andreazza
Universidade Federal de Pelotas – UFPel
Pelotas - RS
http://lattes.cnpq.br/5706766977817721

Cicero Coelho de Escobar
Universidade Federal de Pelotas – UFPel
Pelotas - RS
http://lattes.cnpq.br/2824357187395679

RESUMO: O desenvolvimento industrial juntamente com o crescimento populacional, em contrapartida do crescimento econômico, traz como consequência a preocupação com os impactos ambientais gerados, tais como contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos. Os processos oxidativos avançados possuem potencial como tratamento de efluentes industriais, devido à intensa reatividade dos radicais hidroxila, atuando na oxidação química de diversas substâncias. A fotocatálise heterogênea, pertencente a esse

grupo, apresenta alto potencial de descontaminação, considerando fatores importantes como eficiência e custos envolvidos no processo. Objetivando demonstrar a efetividade dessa técnica, foi realizado um levantamento bibliográfico quanto à utilização do processo de fotocatálise como meio de tratamento de diversos efluentes. A partir dos dados obtidos foi possível perceber que essa tecnologia tem sido amplamente utilizada para o tratamento de efluentes, mostrando-se eficiente e promissora para a descontaminação ambiental.
PALAVRAS-CHAVE: Processos oxidativos avançados; descontaminação ambiental; tratamento de efluentes industriais.

THE PHOTOCATALYSIS TECHNIQUE AS A WAY TO TREAT EFFLUENTS: A STUDY

ABSTRACT: Industrial development and population growth together, in contrast to economic growth, bring the concern with the environmental impacts generated, such as atmospheric, soil and water resources contamination. Advanced oxidative processes have the potential to treat industrial effluents, due to the intense reactivity of hydroxyl radicals, acting on the chemical oxidation of several substances. Heterogeneous photocatalysis, belonging to this group, it has a high potential for decontamination, considering important factors such as efficiency and costs involved in the process. In order to demonstrate the effectiveness of this technique, a bibliographic survey was carried out regarding the use of the photocatalysis process as a means of treating various effluents. From the data obtained, it was possible to realize that this technology has been widely used for the treatment of effluents, showing itself to be efficient and promising for environmental decontamination.
KEYWORDS: Advanced oxidative processes; environmental decontamination; industrial effluent treatment.

1 I INTRODUÇÃO

A expansão industrial e o crescimento demográfico trouxeram como consequência quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em todo mundo (MELO et al., 2009). O descarte inapropriado de efluentes industriais e águas residuais no meio ambiente causa preocupação pública, sendo considerado um desafio técnico para a comunidade científica envolvida na resolução de problemas ambientais (ARAÚJO et al., 2016).

Araújo et al. (2016) afirmam que diante da crescente preocupação com as questões ambientais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnologias ecologicamente corretas e economicamente viáveis para o tratamento de efluentes industriais. Muitos dos contaminantes não são satisfatoriamente removidos pelos processos de tratamento convencionais. Nesse sentido, faz-se necessária sua mineralização, ou seja, é necessário converter a molécula para o seu maior estado de oxidação possível, convertendo-a em água, dióxido de carbono, em ânions inorgânicos oxidados ou em qualquer outra molécula que torne viável a remoção por processos biológicos, nesse caso, qualquer processo que favoreça o aumento da biodegradabilidade. Nesse contexto os processos de oxidação

avançados (POAs) são reconhecidos métodos de degradação de poluentes devido a sua habilidade de remoção de uma ampla variedade de contaminantes orgânicos (LUO et al., 2014). Os POAs são baseados na formação de radicais hidroxila (HO°), agente altamente oxidante, bem como, devido a sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo sua total mineralização (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Os POAs, têm sido estudados devido ao seu potencial como alternativa ou complemento aos processos convencionais de tratamento de efluentes, uma vez que os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e pouco seletivos, podendo atuar na oxidação química de uma vasta gama de substâncias (MELO et al., 2009). A grande vantagem dos POAs durante o tratamento, é a destruição dos poluentes, e não apenas a transferência dos mesmos para outras fases, como ocorre em alguns tratamentos convencionais (FERREIRA e DANIEL, 2004). Dentre esses processos, destaca-se a fotocatálise heterogenêa.

A fotocatálise pertence à classe dos POAs e, de acordo com Nogueira e Jardim (1998), a fotocatálise heterogênea apresenta grande potencial de aplicação como métodos de descontaminação. Além disso, apresenta como vantagens o baixo custo e baixa toxicididade dos fotocatalisadores.

Desta forma, esta revisão tem como objetivo a realização de um levantamento bibliográfico a respeito da utilização do processo de fotocatálise como forma de tratamento de diferentes efluentes.

2 | METODOLOGIA

O presente trabalho caracterizou-se como uma revisão bibliográfica desenvolvida com base em pesquisas já elaboradas, constituídas principalmente de livros e artigos científicos (GIL, 2002).

A busca de artigos foi realizada utilizando o portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), com a definição de palavras-chave: “effluent treatment” e “photocatalysts”, e utilizando o recurso de aspas duplas (“) no ínicio e final de cada termo, bem como o operador booleano *AND* entre as palavras. Além destes, também foram utilizados o filtro para artigos científicos e o recurso temporal, de acordo com a data de publicação dos artigos, limitando a pesquisa para os últimos dez anos. Essa forma de busca foi baseada na metodologia descrita no site dos periódicos da CAPES (http://www.periodicos.capes.gov.br/metalibplus/help/).

Ao realizar a busca pelos artigos foram encontrados 120 artigos, abordando a temática e período estipulados. Dentre esses artigos, foram selecionados de forma aleatória três artigos para a discussão do tema, levando em consideração o uso de diferentes efluentes para o tratamento de fotocatálise.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram selecionados três artigos para compor este trabalho, conforme apresentado na Tabela 1, com título, autores, periódico e ano e publicação,.

Título	Autores	Periódico	Ano
Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges	Anwer *et al.*	Nano Research	2019
Emerging trends in photodegradation of petrochemical wastes: a review	Singh *et al.*	Environmental Science and Pollution Research	2016
Photocatalytic removal of cadmium (II) and lead (II) from simulated wastewater at continuous and batch system	Rahimi *et al.*	Int. J. Env. Health Eng.	2014

Tabela 1. Artigos selecionados para a Revisão Bibliográfica

A pesquisa realizada por Anwer *et al*. (2019) traz uma discussão sobre o uso de fotocatalisadores para degradação de corantes em efluentes industriais. O despejo de corantes contaminantes na água é uma grande preocupação, uma vez que as indústrias têxteis consomem grandes volumes de água e produtos químicos em seus processos de transformação, e seus efluentes são tipicamente coloridos, devido ao uso extensivo de corantes no seu processo de tingimento e estamparia (AMORIM *et al*., 2009; NIGAM *et al*., 2000)

Os autores relataram que uma ampla gama de corantes pode ser decomposta fotocataliticamente, no entanto, apontaram ser difícil validar o desempenho de um fotocatalisador somente monitorando seu desempenho ao degradar um corante específico, já que esta técnica pode mostrar um excelente desempenho sob um conjunto especifico de condições, bem como pode demonstrar um desempenho contrário em circunstâncias diferentes.

Para abranger melhor o tema, os autores optaram por categorizar os fotocatalisadores em três gerações, sendo elas: a primeira geração, composta por fotocatalisadores de materiais de componente único (por exemplo, TiO_2, ZnO e CdS); Fotocatalisadores de segunda geração, os quais são compostos de vários componentes em uma suspensão (por exemplo, WO3 / NiWO4, BiOI / ZnTiO3 e C3N4 / Ag3VO4); e os Fotocatalisadores imobilizados em substratos sólidos são considerados como materiais de terceira geração (por exemplo, FTO / WO3-ZnO, Aço / TiO2-WO3 e Vidro / P-TiO2). Diante destes três grupos, foi concluído que os fotocatalisadores chamados de terceira geração apresentaram um grande potencial para o tratamento de efluentes de corantes em industrias, uma vez que os denominados de primeira e segunda geração provaram ser inadequados por possuírem

certas limitações no processo.

Já o estudo realizado por Singh *et al.* (2016) buscou oferecer uma visão da tendência atual no uso de fotocatalisador para a remediação e degradação de resíduos petroquímicos. A geração de resíduos tóxicos pelas indústrias do setor petroquímico representa um grande impacto ambiental nos ecossistemas, tornando-se uma questão chave para as empresas deste setor que têm realizado esforços para aprimorar seus processos visando reduzir seus impactos negativos (PAULA; SOARES; SIQUEIRA, 2006).

Através deste estudo, os autores concluíram que os processos fotocatalíticos são uma alternativa viável para a degradação eficiente de petroquímicos monocíclicos e policíclicos. Entretanto, foi apontado que a maioria dos estudos de degradação analisados foram realizados em escala de laboratório sob luz ultravioleta, sendo assim os usos de fontes de luz alternativas, como LEDs, podem ser iniciativas promissoras para a redução do consumo de energia, bem como o desenvolvimento de técnicas que utilizem a luz solar. Neste estudo a degradação fotocatalítica de resíduos petroquímicos contendo hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos foi estudada utilizando diferentes fotocatalisadores heterogêneos, como por exemplo, TiO_2, ZnO e CdS. Um ponto de atenção ressaltado é em relação aos produtos intermediários ou finais da degradação, que podem vir a ser mais tóxicos que o composto original, e, portanto, características de ecotoxicidade devem ser consideradas.

No trabalho desenvolvido por Rahimi *et al.* (2014), buscou-se avaliar a remoção fotocatalítica de cádmio (II) e chumbo (II) de um efluente. Alguns metais pesados são considerados substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes e, portanto, efluentes contendo metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico (AGUIAR; NOVAES, 2002).

Os resultados desta pesquisa se mostraram extremamente relevantes, uma vez que utilizando-se o TiO_2, foi possível obter a remoção máxima destes metais, em escala piloto. Os autores relataram que o TiO_2 tem sido considerado um fotocatalisador separável e reciclável, e, portanto, UV/ TiO_2 pode ser um processo favorável ao meio ambiente para remoção de metal tóxico. Um estudo feito por Nogueira e Jardim (1998) já havia apontado que, dentre os semicondutores, o TiO_2 é o mais amplamente estudado devido principalmente à suas características de não toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Entretanto, em uma pesquisa realizada por Fattahi et al. (2020), na qual foi feita uma comparação da eficiência catalítica de nanopartículas de dióxido de titânio comercialmente disponíveis (P25) e P25 modificadas por nanopartículas de prata (Ag-P25), quanto à sua capacidade de degradar 23 PPCPs alvo em matrizes de água realistas contendo matéria orgânica, foi possível concluir que a matéria orgânica, natural tipicamente encontrada em águas superficiais e efluentes, afeta o funcionamento dos fotocatalisadores e, portanto, os autores ressaltaram a importância de testar novos

materiais em matrizes de águas complexas e em condições reais.

4 I CONCLUSÕES

Diante do presente estudo, pode-se perceber que a fotocatálise tem sido amplamente estudada, principamente a sua aplicação em processos de descontaminação ambiental. Os estudos utilizando essa tecnologia têm sido conduzidos com diversos tipos efluentes e os resultados tem se mostrado promissores em sua maioria. Importante ressaltar que os trabalhos têm mostrado que a fotocatálise se presta tanto para o tratamento de compostos orgânicos como compostos inorgânicos.

Nesse sentido, pode-se concluir que esta técnica se mostra bastante adequada para tratamento de efluentes, porém nessecita de mais estudos a nivel industrial, uma vez que a maioria é feita em escala laboral.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** Química Nova, v.25, n.6b, 2002.

AMORIM, C.C.; LEÃO, M.M.D.; MOREIRA, R.F.P.M. **Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo.** Eng. Sanit. Ambient., v.14, n.4, 2009.

ANWER, S. *et al*. **Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: Opportunities and challenges.** Nano Research, v.12, n.5, p. 955-972, 2019.

ARAÚJO, K.S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; MALPASS, G.R.P. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanos e efluentes industriais**. Rev Ambient, Água., v.11, n.2, 2016.

FATTAHI, A. et al. **Photodecomposition of pharmaceuticals and personal care products using P25 modified with Ag nanoparticles in the presence of natural organic matter.** Science of The Total Environment. 752, 2020.

GIL, A.C. **Como elaborar projetos de pesquisa.** São Paulo: Atlas, 2002.

MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados**. Química Nova, v.32, n.1, p. 188-197, 2009.

NIGAM, P. et al. **Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues.** Bioresource Technology, v. 72, n. 3, p. 219-226, 2000.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A fotocátalise heterogênea e sua aplicação ambiental.** Química nova, v. 21, n.1, 1998.

PAULA, A.M.; SOARES, C.R.F.S.; SIQUEIRA, J.O. **Biomassa, atividade microbiana e fungos micorrízicos em solo de “landfarming” de resíduos petroquímicos.** Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambient., v.10, n.12, 2006.

RAHIMI, S.; AHMADIAN, M.; BARATI, R.; YOUSEFI, N.; MOUSSAVI, S.P.; RAHIMI, K.; RESHADAT, S.; GHASEMI, S.R.; GILAN, N.R.; FATEHIZADEH, A. **Photocatalytic removal of cadmium (II) and lead (II) from simulated wastewater at continuous and batch system.** Int. J. Env. Health Eng., v.3, n.31, 2014.

SINGH *et al.* **Emerging trends in photodegradation of petrochemical wastes: a review.** Environmental Science and Pollution Research, v. 23, n. 22, p. 22340-22364, 2016.

SOBRE O ORGANIZADOR

CLEISEANO EMANUEL DA SILVA PANIAGUA - Técnico em química pelo Colégio Profissional de Uberlândia (2008), Bacharel em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2010), Licenciado em Química pela Universidade de Uberaba (2011). Especialista em Metodologia do Ensino de Química e em Docência do Ensino Superior pela Faculdade JK Serrana em Brasília (2012). Mestre em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2015), com ênfase em desenvolvimento de um bioadsorvente para remoção dos íons metálicos As(V), Sb (III) e Se (IV) em diferentes matrizes aquosas. Doutor em Química pela Universidade Federal de Uberlândia (2018), com ênfase em Processos Oxidativos Avançados (TiO_2/UV-A e TiO_2/Solar, H_2O_2/UV-C) para remoção de contaminantes de interesse emergente (CIE) em diferentes matrizes aquáticas. Atualmente realiza pós-doutorado na Universidade Federal de Uberlândia com ênfase em aplicação de novos agentes oxidantes empregando radiação solar para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Possui 11 anos de experiência como técnico em química no Instituto Federal de Goiás, tendo atuado como responsável por análises de parâmetros físico-químicos e biológicos de águas e efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto. Atualmente, vem atuando nas seguintes linhas de pesquisa: (*i*) Desenvolvimento de novas metodologias para tratamento e recuperação de solventes e metais de alto valor para reutilização em laboratórios de instituições de ensino e pesquisa; (*ii*) Estudos de monitoramento de CIE; *(iii*) Desenvolvimento de novas tecnologias avançadas para remoção de CIE em diferentes matrizes aquáticas; (*iv*) Aplicação de processos oxidativos avançados (H_2O_2/UV-C, TiO_2/UV-A e foto-Fenton e outros) para remoção de CIE em efluentes provenientes de estação de tratamento de esgoto para fins de reutilização; (*v*) Estudo e desenvolvimento de novos bioadsorventes para remediação ambiental de CIE em diferentes matrizes aquáticas e (*vi*) Educação Ambiental.

ÍNDICE REMISSIVO

O

P

Q

R

S

T



Atena Editora

Ano 2021

Química:

Debate entre a Vida Moderna e o Meio Ambiente

www.atenaeditora.com.br

contato@atenaeditora.com.br

@atenaeditora

www.facebook.com/atenaeditora.com.br



Atena Editora
Ano 2021

Química: Debate entre a Vida Moderna e o Meio Ambiente

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br